F1130/1

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREȘTI

L. 040951

SERIA CHIMIE

TOMUL XLIX, ANUL 1987

COMITETUL DE REDACȚIE

REDACTOR RESPONSABIL : Prof. dr. ing. *Voicu Tache*
MEMBRII : Prof. dr. ing. *Constantin Bălă* ; Conf. dr. ing. *Cornel Berbente* ; Prof. dr. docent *Gheorghe Buzdugan*, membru corespondent al Academiei R. S. România ; Prof. dr. ing. *Ioan Carabogdan* ; Prof. dr. ing. *Sergiu Călin* (secretar științific) ; Prof. dr. docent *Virgil Constantinescu* ; Prof. dr. docent *Felicia Cornea* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Dănescu* ; Prof. dr. docent *Traian Demian* (redactor responsabil adjunct) ; Prof. dr. ing. *Octavian Floarea* ; Prof. dr. ing. *Julieta Florea* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Geru* ; Prof. dr. ing. *Berthold Grünwald* ; Prof. dr. *Ion Grădișteanu* ; Prof. dr. ing. *Gheorghe Hortopan* ; Prof. dr. ing. *Moise Ienciu* ; Prof. dr. ing. *Vlad Ionescu* ; Prof. dr. ing. *Adelaida Mateescu* ; Prof. ing. *Jean Moncea* ; Prof. dr. ing. *Nicolae Murguleț* ; Prof. dr. docent *Florea Oprea* ; Prof. dr. ing. *Aurel Oprean* ; Prof. dr. ing. *Mircea Petrescu* ; Prof. dr. ing. *Ion Popescu* ; Conf. dr. ing. *Mircea Radeș* ; Conf. dr. ing. *Sorin Roșca* ; Prof. dr. ing. *George Rulea* ; Prof. dr. ing. *Marcel Segărceanu* ; Prof. dr. ing. *Alexandru Spătaru* ; Prof. dr. *Octavian Stănășilă* ; Prof. dr. docent *Ion Teoreanu* ; Prof. dr. docent *Andrei Țugulea* ; Prof. dr. ing. *Silvia Vacu* ; Prof. dr. docent *Rodica Vlicu* ; Academician *Radu Voinea*.

Editor : Institutul Politehnic București
Splaiul Independenței 313, Tel. 31.40.10. România, Căsuța poștală 2356

Readers from abroad can get subscriptions for this newspaper through ROMPRESFILATELIA, Import export press, P.O. Box 12-201, Telex 10378, Calea Griviței 62—64, Bucharest, ROMANIA

Sumar

P. Balea, I. Constantinescu, S. Lanyi
Model stochastic pentru procesul de sinteză a amoniacului 3

Mihaela Bugeanu, V. Em. Sahini
Studiul sistemului dimetil anilină cloranil în solvent polar 15

I. Teoreanu
Corelații structură (textură) — compoziție — proprietăți la clincherul de ciment portland (I. engleză) 19

Rodica Vilcu, Angela Ionescu, F. A. Gothard
Studiul echilibrului lichid-vapori pentru sisteme binare ce formează azeotropi. Partea I — Sistemul alcool amilic — propionat de butil 25

D. Negoiu, N. Popa, Claudia Panait
Obținerea unor cloruri în cîmpul undelor ultrasonice 33

Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu-Micu
Studiul descompunerii termice a unor combinații complexe ale molibdenului (VI) conținînd bismut 41

Vasilica Croitoru, Flavia Georgeta Ciocodei
Utilizarea reactivului Solocrom Violet RS pentru determinarea spectrofotometrică a unor polimeri 49

Maria Negoiu, Ioana Saramet, Angela Kriza
Combinații complexe cu liganzi conținînd azot și sulf în moleculă. II. Combinații complexe cu derivați ai 1,3,4-tiadiazolului 55

Cornelia Guran, L. Băloiu
Săruri de biguanidoniu ale acidului hexatiocianocromic 61

Ileana Șerban, V. Șerban, Olga Cuza
Aduceți ai glioxal bis-o-aminofenol Ni(II), $Ni(C_{14}H_{12}N_2O_2).2H_2O$, cu o serie de molecule donoare 67

Lumînița Vlădescu, Stela Toneanu
Folosirea rășinilor schimbătoare de ioni în scopul obținerii unor soluții cu aciditate cunoscută. Aplicații la analiza potasiului 73

Nina Dumitrescu, V. Dumitrescu
Determinarea argintului în sistem ternar 79

T. Coseac, E. Segal
Prelucrarea automată a datelor din cinetica neizotermă cu ajutorul minicalculatorului TI 66. I. Program pentru evaluarea parametrilor cinetici cu ajutorul metodei Coats-Redfern 85

Mihaela Mihai, Raluca Isopescu
Model matematic al depresurizării reactoarelor de presiuni medii 89

Hu Bingyong, Li Tianyi, C. Oprescu, Margareta Tomescu, Gh. Hubcă, M. Dimonie
Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor (I. engleză) . . 97

Summary

P. Balea, I. Constantinescu, S. Lanyi
Stochastic Model for NH_3 Synthesis Process 3

Mihaela Bugeanu, V. Em. Sahini
The Study of Dimethyl Aniline Chloranil in Polar Solvent 15

I. Teoreanu
Correlations Structure (texture) — Composition — Characteristics in Portland Cement Clinker 19

Rodica Vîlcu, Angela Ionescu, F. A. Gothard
Study of Liquid — Vapour Equilibrium for Binary Azeotropic Systems. Part I. Amyl Alcohol — Butyl Propionate System 25

D. Negoiu, N. Popa, Claudia Panait
Preparation of Some Chlorides in Ultrasonic Wave Field 33

Maria Brezeanu, Olimpia Zdrafcu-Micu
Thermal Behaviour of Some Mo(VI) Polynuclear Complex Compounds with Bismuth 41

Vasilica Croitoru, Flavia Georgeta Ciocodei
The Utilizing of Reagent Solochrome Violet RS for Spectrophotometric Determination of Polymers 49

Maria Negoiu, Ioana Saramet, Angela Kriza
Complex Combinations with Ligands with N and S. III. Complex Combinations with 1, 3, 4-Tiadiazole Derivates 55

Cornelia Guran, L. Băloiu
The Biguanidonium Saltz of the Hexathiocyanocromic Acid 61

Ileana Şerban, V. Şerban, Olga Cuza
Adducts of a Series of Donor Molecules with Ni(II) Glyoxal bis-o-aminophenol . . 67

Luminiţa Vlădescu Stela Toneanu
Ion Exchange Resin Utilisation for Obtaining Solutions of Known Acidic Content. Applications in Potassium Analysis 73

Nina Dumitrescu, V. Dumitrescu
The Determination of Silver in Ternary System 79

T. Coseac, E. Segal
Automatic Processing Data for Nonisothermal Kinetics by Help of the Programmable Computer TI 66. I. Program for Kinetic Parameters Evaluation Using Coats-Redfern Method 85

Mihaela Mihai, Raluca Isopescu
Mathematical Model of a Reactor Depression 89

Hu Bingyong, Li Tianyi, C. Oprescu, Margareta Tomescu, Gh. Hubcă, M. Dimonie
Ring-Opening Polymerization of Cyclo-Olefins. III. Synthesis of Neopentyl Lithium 97

C.Z.: 661.53

MODEL STOCHASTIC PENTRU PROCESUL DE SINTEZA A AMONIACULUI

P. BALEA, I. CONSTANTINESCU, S. LANYI

Se consideră procesul de sinteză a amoniacului, căruia i se asociază un model de așteptare cu patru stații în serie.

În ipoteza că în sistem pot fi cel mult N unități și că distribuțiile sosirilor sînt poissoniene iar distribuțiile servirilor sînt exponențiale, se scriu ecuațiile diferențiale care descriu procesul în cazul general și în regim staționar.

Procesul catalitic de sinteză a amoniacului decurge în următoarele etape ([3]):

1. Transportul azotului și hidrogenului din faza omogenă de gaz spre suprafața externă a catalizatorului, prin difuzie externă (difuzie prin filmul de gaz). Forța motrice a acestui fenomen de transfer este diferența dintre concentrația azotului și hidrogenului în faza de gaz și cea de interfață gaz-catalizator, grosimea filmului micșorîndu-se prin creșterea vitezei gazului.

2. Transportul azotului și hidrogenului prin macropori, de la suprafața externă a catalizatorului spre suprafața internă (în macropori). Transferul de masă se realizează prin difuzie (internă), forța motrice fiind diferența de concentrație.

3. Procesul chimic de interfață, constînd din patru etape:

Etapa I (chemosorbția cu N_2): $xMe + N_2 \rightarrow Me_xN_2$ (nitrură)
(catalizator)

Etapa II (reducere cu H_2): $Me\,N_2 + H_2 \rightarrow Me_xN_2H_2$
(nitrură redusă parțial)

Etapa III (reducere cu H_2): $Me_xN_2H_2 + H_2 \rightarrow Me_xN_2H_4$

Etapa IV (reducere cu H_2): $Me_xN_2H_4 + H_2 \rightarrow xMe + 2NH_3$
(amoniac)

Reacțiile chimice de mai sus reprezintă etapa cinetică a procesului catalitic, această etapă fiind intercalată în realitate între două procese de transfer de masă, al reactanților, respectiv al produsului, spre, respectiv dinspre, suprafața activă.

4. Transportul amoniacului format, prin macropori, de la suprafața activă spre suprafața externă, tot printr-un proces de difuzie (internă), forța motrice fiind scăderea concentrației amoniacului pe această direcție.

---

* Lector dr., catedra Matematici II; Prof. dr. ing.; Șef lucr. dr. ing., catedra Chimie anorganică și tehnologie anorganică

5. Dispersia amoniacului rezultat, în masa de gaz, prin difuzia externă generată de valoarea mai redusă a concentrației amoniacului în faza omogenă de gaz, față de interfața catalizator-gaz, distanța parcursă prin difuzie fiind dependentă de viteza gazului.

Procesul chimic de sinteză a amoniacului poate fi reprezentat printr-un model matematic de așteptare ([1]) cu patru stații în serie astfel:

— populația de intrare din primul șir de așteptare este formată din moleculele de catalizator (Me) și azot (N_2); procesul de chemosorbție cu azot constituie prima stație a sistemului,

— populația de intrare din șirul al doilea de așteptare este formată din moleculele de nitrură (Me_xN_2) obținute prin chemosorbție cu azot; procesul de reducere cu hidrogen a nitrurii (Me_xN_2) reprezintă a doua stație a sistemului,

— populația de intrare din șirul al treilea de așteptare este formată din moleculele de nitrură redusă parțial ($Me_xN_2H_2$) obținute prin reducerea cu hidrogen a nitrurii (Me_xN_2); procesul de reducere cu hidrogen a nitrurii reduse parțial ($Me_xN_2H_2$) constituie a treia stație de servire a sistemului

— populația de intrare din șirul al patrulea de așteptare este formată din moleculele de $Me_xN_2H_4$ iar procesul de reducere cu hidrogen a $Me\,N_2H_4$ reprezintă a patra stație a sistemului în care se obține în final amoniac (NH_3) și catalizator (Me).

Considerăm că în sistem sînt cel mult N unități și că distribuția sosirilor urmează o lege Poisson cu parametrul a iar distribuțiile servirilor în cele patru stații sînt exponențiale cu parametrii b_1, b_2, b_3 și b_4 respectiv

Fie $P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t)$ probabilitatea ca la momentul t să fie cîte o unitate în fiecare stație, iar în șirurile de așteptare să fie respectiv $(n_1 - 1)$, $(n_2 - 1)$, $(n_3 - 1)$, $(n_4 - 1)$ unități $(n_1 + n_2 + n_3 + n_4 \leqslant N)$. Pentru a scrie ecuațiile acestui model de așteptare, observăm că:

$$P_{0,0,0,0}(t + \Delta t) = P_{0,0,0,0}(t)(1 - a\Delta t) + P_{0,0,0,1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = 0)$$

$$P_{0,0,0,n_4}(t + \Delta t) = P_{0,0,0,n_4}(t)(1 - (a + b_4)\Delta t) + P_{0,0,1,n_4-1}(t)b_3\Delta t +$$

$$+ P_{0,0,0,n_4+1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 = n_2 = n_3 = 0\,;\ n_4 = 1, 2, \ldots, N - 1)$$

$$P_{0,0,0,N}(t + \Delta t) = P_{0,0,0,N}(t)(1 - b_4\Delta t) + P_{0,0,0,N-1}(t)b_2\Delta t$$

$$(n_1 = n_2 = n_3 = 0\,;\ n_4 = N)$$

$$P_{0,0,n_3,0}(t + \Delta t) = P_{0,0,n_3,0}(t)(1 - (a + b_3)\Delta t) + P_{0,1,n_3-1,0}(t)b_2\Delta t +$$

$$+ P_{0,0,n_3,1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 = n_2 = n_4 = 0\,;\quad n_3 = 1, 2, \ldots, N - 1)$$

$$P_{0,0,N,0}(t+\Delta t) = P_{0,0,N,0}(t)(1-b_3\Delta t) + P_{0,1,N-1,0}(t)b_2\Delta t$$

$$(n_1 = n_2 = n_4 = 0\,;\ n_3 = N)$$

$$P_{0,n_2,0,0}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,0,0}(t)(1-(a+b_2)\Delta t) + P_{1,n_2-1,0,0}(t)b_1\Delta t +$$

$$+ P_{0,n_2,0,1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 = n_3 = n_4 = 0\,;\ n_2 = 1, 2, \ldots, N-1)$$

$$P_{0,N,0,0}(t+\Delta t) = P_{0,N,0,0}(t)(1-b_2\Delta t) + P_{1,N-1,0,0}(t)b_1\Delta t$$

$$(n_1 = n_3 = n_4 = 0\,;\ n_2 = N)$$

$$P_{n_1,0,0,0}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,0,0}(t)(1-(a+b_1)\Delta t) + P_{n_1-1,0,0,0}(t)a\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,0,0,1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_2 = n_3 = n_4 = 0\,;\ n_1 = 1, 2, \ldots, N-1)$$

$$P_{N,0,0,0}(t+\Delta t) = P_{N,0,0,0}(t)(1-b_1\Delta t) + P_{N-1,0,0,0}(t)a\,\Delta t$$

$$(n_2 = n_3 = n_4 = 0\,;\ n_1 = N)$$

$$P_{0,0,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,0,n_3,n_4}(t)\,(1-(a+b_3+b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{0,1,n_3-1,n_4}(t)\,b^1\Delta t + P_{0,0,n_3+1,n_4-1}(t)b_3\Delta t +$$

$$+ P_{0,0,n_3,n_4+1}(t)b_4\,\Delta t$$

$$(n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_3 + n_4 < N,\ n_1 = n_2 = 0)$$

$$P_{0,0,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,0,n_3,n_4}(t)(1-(b_3+b_4)\,\Delta t) +$$

$$+ P_{0,1,n_3-1,n_4}(t)\,b_2\Delta t + P_{0,0,n_3+1,n_4-1}(t)\,b_3\Delta(t)$$

$$(n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_3 + n_4 = N,\ n_1 = n_2 = 0)$$

$$P_{0,n_2,0,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,0,n_4}(t)(1-(a+b_2+b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{1,n_2-1,0,n_4}(t)b_1\,\Delta t + P_{0,n_2,1,n_4-1}(t)\,b_3\Delta t +$$

$$+ P_{0,n_2,0,n_4+1}(t)b_4\,\Delta t$$

$$(n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_2 + n_4 < N,\ n_1 = n_3 = 0)$$

$$P_{0,n_2,0,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,0,n_4}(t)\,(1-(b_2+b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{1,n_2-1,0,n_4}(t)\,b_1\Delta t + P_{0,n_2,1,n_4-1}(t)b_3\Delta t$$

$$(n_2>0,\ n_4>0,\ n_2+n_4=N\ n_1=n_3=0)$$

$$P_{n_1,0,0,n_4}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,0,n_4}(t)(1-(a+b_1+b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,0,0,n_4}(t)a\Delta t + P_{n_1,0,1,n_4-1}(t)b_3\Delta t + P_{n_1,0,0,n_4+1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1>0,\ n_4>0,\ n_1+n_4<N,\ n_2=n_3=0)$$

$$P_{n_1,0,0,n_2}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,0,n_4}(t)(1-(b_1+b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,0,0,n_4}(t)\ a\Delta t + P_{n_1,0,1,n_4-1}(t)b_3\Delta t$$

$$(n_1>0,\ n_4>0,\ n_1+n_4=N,\ n_2=n_3=0)$$

$$P_{0,n_2,n_3,0}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,n_3,0}(t)(1-(a+b_2+b_3)\Delta t) +$$

$$+ P_{1,n_2-1,n_3,0}(t)\,b_1\Delta t + P_{0,n_2+1\,n_3-1,0}(t)b_2\Delta t + P_{0,n_2,n_3,1}(t)\,b_4\Delta t$$

$$(n_2>0,\ n_3>0,\ n_2+n_3<N,\ n_1=n_4=0)$$

$$P_{0,n_2,n_3,0}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,n_3,0}(t)(1-b_2+b_3)\Delta t) + P_{1,n_2-1,n_3,0}(t)\,b_1\Delta t +$$

$$+ P_{0,n_2+1,n_3-1,0}(t)b_2\Delta t$$

$$(n_2>0,\ n_3>0\ \ n_2+n_3=N,\ n_1=n_4=0)$$

$$P_{n_1,0,n_3,0}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,n_3,0}(t)\,(1-(a+b_1+b_3)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,0,n_3,0}(t)\ a\Delta t + P_{n_1,1,n_3-1,0}(t)b_2\Delta t + P_{n_1,0,n_3,1}(t)\,b_4\Delta t$$

$$(n_1>0,\ n_3>0,\ n_1+n_3<N,\ n_2=n_4=0)$$

$$P_{n_1,0,n_3,0}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,n_3,0}(t)(1-(b_1+b_3)\Delta t) + P_{n_1-1,0,n_3,0}(t)a\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,1,n_3-1,0}(t)b,\ \Delta t$$

$$(n_1>0,\ n_3>0,\ n_1+n_3=N,\ n_2=n_4=0)$$

$$P_{n_1,n_2,0,0,}(t+\Delta t) = P_{n_1,n_2,0,0}(t)\,(1-(a+b_1+b_2)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,0,0}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,0,0}(t)b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2,0,1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 > 0, n_2 > 0, n_1 + n_2 < N, n_3 = n_4 = 0)$$

$$P_{n_1,n_2,0,0}(t+\Delta t) = P_{n_1,n_2,0,0}(t)(1 - (b_1 + b_2)\Delta t) + P_{n_1-1,n_2,0,0}(t)\, a\Delta t +$$

$$+ P_{n_1+1,n_2-1,0,0}(t)b_1\Delta t$$

$$(n_1 > 0, n_2 > 0, n_1 = n_2 = N, n_3 = n_4 = 0)$$

$$P_{0,n_2,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,n_3,n_4}(t)(1 - (a + b_2 + b_3 + b_4)\,\Delta t) +$$

$$+ P_{1,n_2-1,n_3,n_4}(t)\, b_1\Delta t + P_{0,n_2+1,\, n_3-1,n_4}(t)b_2\Delta t +$$

$$+ P_{0,n_2,\,n_3+1,n_4-1}(t)b_3\Delta t + P_{0,n_2,n_3,n_4+1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 = 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0, n_1 + n_2 + n_3 < N)$$

$$P_{0,n_2,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{0,n_2,n_3,n_4}(t)\,(1 - (b_2 + b_3 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{1,n_2-1,n_3,n_4}(t)b_1\Delta t + P_{0,n_2+1,n_3-1,n_4}\,(t)\, b_2\Delta t +$$

$$+ P_{0,n_2,n_3+1,n_4-1}(t)\, b_3\Delta t$$

$$(n_1 = 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_2 + n_3 + n_4 = N)$$

$$P_{n_1,0,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,n_3,n_4}(t)\,(1 - (a + b_1 + b_3 + b_4)\,\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,0,n_3,n_4}(t)\, a\Delta t + P_{n_1,1,n_3-1,n_4}(t)\, b_2\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,0,n_3+1,\,n_4-1}(t)\, b_3\Delta t + P_{n_1,0,n_3,n_4+1}(t)b_4\,\Delta t +$$

$$(n_2 = 0,\ n_1 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_3 + n_4 < N)$$

$$P_{n_1,0,n_3,n_4}(t+\Delta t) = P_{n_1,0,n_3,n_4}(t)(1 - (b_1 + b_3 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,0,n_3,n_4}(t)\, a\Delta t + P_{n_1,1,n_3-1,n_4}(t)\, b_2\Delta b +$$

$$+ P_{n_1,0,n_3+1,n_4-1}(t)\, b_3\Delta t$$

$$(n_2 = 0,\ n_1 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_3 + n_4 = N)$$

$$P_{n_1,n_2,0,n_4}(t+\Delta t) = P_{n_1,n_2,0,n_4}(t)(1 - (a + b_1 + b_2 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,0,n_4}(t)\, a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,0,n_4}(t)\, b_1\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1,n_2,1,n_4-1}(t)b_3\Delta t + P_{n_1,n_2,0,n_4+1}(t)\, b_4\Delta t$$

$$(n_3 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_4 > N)$$

$$P_{n_1,n_2,0,n_4}(t + \Delta t) = P_{n_1,n_2,0,n_4}(t)\ (1 - (b_1 + b_2 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,0,n_4}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,0,n_4}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_1,1,n_4-1}(t)\ b_3\Delta t$$

$$(n_3 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_4 = N)$$

$$P_{n_1,n_2,n_3,0}(t + \Delta t) = P_{n_1,n_2,n_3,0}(t)(1 - (a + b_1 + b_2 + b_3)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,n_3,0}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,n_3,0}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2+1,n_3-1,0}\ (t)b_2\Delta t + P_{n_1,n_2,n_3,1}(t)\ b_4\Delta t$$

$$(n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 < N)$$

$$P_{n_1,n_2,n_3,0}\ (t + \Delta t) = P_{n_1,n_2,n_3,0}(t)(1 - (b_1 + b_2 + b_3)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,n_3,0}(t)\ a\Delta t + P_{n_1-1,n_2-1,n_3,0}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2+1,n_3-1,0}\ (t)b_2\Delta t$$

$$(n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 = N)$$

$$P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t + \Delta t) = P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t)(1 - (a + b_1 + b_2 + b_3 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,n_3,n_4}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,n_3,n_4}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2+1,n_3-1,n_4}(t)\ b_2\Delta t + P_{n_1,n_2,n_3+1,n_4-1}(t)\ b_3\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2,n_3,n_4+1}(t)b_4\Delta t$$

$$(n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_1 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 + n_4 < N$$

$$P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t + \Delta t) = P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t)(1 - (b_1 + b_2 + b_3 + b_4)\Delta t) +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,n_3,n_4}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,n_3,n_4}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1-1,n_2,n_3,n_4}(t)\ a\Delta t + P_{n_1+1,n_2-1,n_3,n_4}(t)\ b_1\Delta t +$$

$$+ P_{n_1,n_2+1,n_3-1,n_4}(t)b_2\Delta t + P_{n_1,n_2,n_3+1,n_4-1}\ (t)b_3\Delta t$$

$$(n_1 > 0, n_2 > 0, n_3 > 0, n_4 > 0, n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N)$$

În expresiile anterioare am neglijat infiniţii mici de ordin mai mare ca unu.

Din relaţiile de mai sus rezultă următorul sistem de ecuaţii diferenţiale care descriu procesul :

$$P'_{0,0,0,0}(t) = -aP_{0,0,0,0}(t) + b_4P_{0,0,0,1}(t)$$

$$(n_1 + n_2 = n_3 = n_4 = 0)$$

$$P'_{0,0,0,n_4}(t) = -(a + b_4)P_{0,0,0,n_4}(t) + b_3P_{0,0,1,n_4-1}(t) + b_4P_{0,0,0,n_4+1}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = n_3 = 0,\ n_4 = 1,\ 2, \ldots, N-1)$$

$$P'_{0,0,0,N}(t) = -b_4P_{0,0,0,n}(t) + b_3P_{0,0,1,N-1}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = n_3 = n_4 = N)$$

$$P'_{0,0,n_3,0}(t) = -(a + b_3)P_{0,0,n_3,0}(t) + b_2P_{0,1,n_3-1,0}(t) + b_4P_{0,0,0,n_3,1}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = n_4 = 0,\ n_3 = 1,\ 2, \ldots, N-1)$$

$$P'_{0,0,N,0}(t) = -b_3P_{0,0,N,0}(t) + b_2P_{0,1,N-1,0}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = n_4 = 0,\ n_3 = N)$$

$$P'_{0,n_2,0,0}(t) = -(a + b_2)P_{0,n_2,0,0}(t) + b_1P_{1,n_2-1,0,0}(t) + b_4P_{0,n_2,0,1}(t)$$

$$(n_1 = n_3 = n_4 = 0,\ n_2,\ 1,\ 2, \ldots, N-1)$$

$$P'_{0,N,0,0}(t) = -b_2P_{0,N,0,0}(t) + b_1P_{1,N-1,0,0}(t)$$

$$(n_1 = n_3 = n_4 = 0,\ n_2 = N)$$

$$P'_{n_1,0,0,0}(t) = -(a + b_1)P_{n_1,0,0,0}(t) + aP_{n_1-1,0,0,0}(t) + b_4P_{n_1,0,0,1}(t)$$

$$(n_2 = n_3 = n_4 = 0,\ n_1 = 1,\ 2, \ldots, N-1)$$

$$P'_{N,0,0,0}(t) = -b_1P_{N,0,0,0}(t) + aP_{N-1,0,0,0}(t)$$

$$(n_2 = n_3 = n_4 = 0,\ n_1 = N)$$

$$P'_{0,0,n_3,n_4}(t) = -(a + b_3 + b_4)P_{0,0,n_3,n_4}(t) + b_2P_{0,1,n_3-1,n_4}(t) +$$

$$+ b_3P_{0,0,n_3+1,n_4-1}(t) + b_4P_{0,0,n_3,n_4+1}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_3 + n_4 < N)$$

$$P_{0,0,n_3,n_4}(t) = -(b_3 + b_4)\,P_{0,0,n_3,n_4}(t) + b_2 P_{0,1,n_3-1,n_4}(t) + b_3 P_{0,0,n_3+1,n_4-1}(t)$$

$$(n_1 = n_2 = 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_3 + n_4 = N)$$

$$P'_{0,n_2,0,n_4}(t) = -(a + b_2 + b_4)P_{0,n_2,0,n_4}(t) + b_1 P_{1,n_2-1,0,n_4}(t) +$$

$$+ b_3 P_{0,n_2,1,n_4-1}(t) + b_4 P_{0,n_2.0.n_4+1}(t)$$

$$(n_1 = n_3 = 0\ \ n_2 > 0,\ \ n_4 > 0,\ \ n_2 + n_4 < N)$$

$$P'_{0,n_2,0,n_4}(t) = -(b_2 + b_4)P_{0,n_2,0,n_4}(t) + b_1 P_{1,n_2-1,0,n_4}(t) + b_3 P_{0,n_2,1,n_4-1}(t)$$

$$(n_1 = n_3 = 0,\ n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_2 + n_4 = N)$$

$$P'_{n_1,0,0,n_4}(t) = -(a + b_1 + b_4)\,P_{n_1,0,0,n_4}(t) + aP_{n_1-1,0,0,n_4}(t) +$$

$$+ b_3 P_{n_1,0,1,n_4-1}(t) + b_4 P_{n_1,0,0,n_4+1}(t)$$

$$(n_2 = n_3 = 0,\ \ n_1 > 0,\ \ n_4 > 0,\ \ n_1 + n_4 < N)$$

$$P'_{n_1,0,0,n_4}(t) = -(b_1 + b_4)P_{n_1,0,0,n_4}(t) + aP_{n_1-1,0,0,n_4}(t) + b_3 P_{n_1,0,1,n_4-1}(t)$$

$$(n_1 = n_4 = 0,\ \ n_2 > 0,\ \ n_3 > 0,\ \ n_2 + n_3 = N)$$

$$P'_{0,n_2,n_3,0}(t) = -(a + b_2 + b_3)\,P_{0,n_2,n_3,0}(t) + b_1 P_{1,n_2-1,n_3,0}(t) +$$

$$+ b_2 P_{0,n_2+1,n_3-1,0}(t) + b_4 P_{0,n_2,n_3,1}(t)$$

$$(n_1 = n_4 = 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_2 + n_3 < N)$$

$$P'_{0,n_2,n_3,0}(t) = -(b_2 + b_3)P_{0,n_2,n_3,0}(t) + b_1 P_{1,n_2-1,n_3,0}(t) + b_2 P_{0,n_2+1,n_3-1,0}(t)$$

$$(n_1 = n_4 = 0,\ \ n_2 > 0,\ \ n_3 > 0,\ \ n_2 + n_3 = N)$$

$$P'_{n_1,0,n_3,0}(t) = -(a + b_1 + b_3)P_{n_1,0,n_3,0}(t) + aP_{n_1-1,0,n_3,0}(t) +$$

$$+ b_2 P_{n_1,1,n_3-1}(t) + b_4 P_{n_1,0,n_3,1}(t)$$

$$(n_2 = n_4 = 0,\ \ n_1 > 0,\ \ n_3 > 0,\ \ n_1 + n_3 < N)$$

$$P'_{n_1,0,n_3,0}(t) = -(b_1 + b_3)P_{n_1,0,n_3,0}(t) + aP_{n_1-1,0,n_3,0}(t) +$$

$$+ b_2 P_{n_1,1,n_3-1,0}(t)$$

$$(n_2 = n_4 = 0,\ \ n_1 > 0,\ \ n_3 > 0,\ \ n_1 + n_3 = N)$$

$$P'_{n_1,n_2,0,0}(t) = -(a+b_1+b_2)P_{n_1,n_2,0,0}(t) + aP_{n_1-1,n_2,0,0}(t) + b_1P_{n_1+1,n_2-1,0,0}(t) + b_4P_{n_1,n_2,0,1}(t)$$

$$(n_3 = n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_1 + n_2 < N)$$

$$P'_{n_1,n_2,0,0}(t) = -(b_1+b_2)P_{n_1,n_2,0,0}(t) + aP_{n_1-1,n_2,0,0}(t) + b_1P_{n_1+1,n_2-1,0,0}(t)$$

$$(n_3 = n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_1 + n_2 = N)$$

$$P'_{0,n_2,n_3,n_4}(t) = -(a+b_2+b_3+b_4)P_{0,n_2,n_3,n_4}(t) + b_1P_{1,n_2-1,n_3,n_4}(t) + b_2P_{0,n_2+1,n_3-1,n_4}(t) + b_3P_{0,n_2,n_3+1,n_4-1}(t) + b_4P_{0,n_2,n_3,n_4+1}(t)$$

$$(n_1 = 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_2 + n_3 + n_4 < N)$$

$$P'_{0,n_2,n_3,n_4}(t) = -(b_2+b_3+b_4)P_{0,n_2,n_3,n_4}(t) + b_1P_{1,n_2,-1,n_3,n_4}(t) + b_2P_{0,n_2+1,n_3-1,n_4}(t) + b_3P_{0,n_2,n_3+1,n_4-1}(t)$$

$$(n_1 = 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_2 + n_3 + n_4 = N)$$

$$P'_{n_1,0,n_3,n_4}(t) = -(a+b_1+b_3+b_4)P_{n_1,0,n_3,n_4}(t) + aP_{n_1-1,0,n_3,n_4}(t) + b_2P_{n_1,1,n_3-1,n_4}(t) + b_3P_{n_1,0,n_3+1,n_4-1}(t) + b_4P_{n_1,0,n_3,n_4+1}(t)$$

$$(n_2 = 0,\ n_1 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_3 + n_4 < N)$$

$$P'_{n_1,0,n_3,n_4}(t) = -(b_1+b_3+b_4)P_{n_1,0,n_3,n_4}(t) + aP_{n_1-1,0,n_3,n_4}(t) + b_2P_{n_1,1,n_3-1,n_4}(t) + b_3P_{n_1,0,n_3+1,n_4-1}(t)$$

$$(n_2 = 0,\ n_1 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_3 + n_4 = N)$$

$$P'_{n_1,n_2,0,n_4}(t) = -(a+b_1+b_2+b_4)P_{n_1,n_2,0,n_4}(t) + aP_{n_1-1,n_2,0,n_4}(t) + b_1P_{n_1+1,n_2-1,0,n_4}(t) + b_3P_{n_1,n_2,1,n_4-1}(t) + b_4P_{n_1,n_2,0,n_4+1}(t)$$

$$(n_3 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_4 < N)$$

$$P'_{n1,n_2,0,n_4}(t) = -(b_1+b_2+b_4)P_{n_1,n_2,0,n_4}(t) + aP_{n_1-1,n_2,0,n_2}(t) + b_1P_{n_1+1,n_2-1,0,n_4}(t) + b_3P_{n_1,n_2,1,n_4-1}(t)$$

$$(n_3 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_4 = N)$$

$$P'_{n_1,n_2,n_3,0}(t) = -(a + b_1 + b_2 + b_3)P_{n_1,n_2,n_3,0}(t) + aP_{n_1-1,n_2,n_3,0}(t) +$$

$$+ b_1P_{n_1+1,n_2-1,n_3,0}(t) + b_2P_{n_1,n_2+1,n_3-1,0}(t + b_4P_{n_1,n_2,n_3,1}(t)$$

$$(n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ b_3 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 < N)$$

$$P'_{n_1,n_2,n_3,0}(t) = -(b_1 + b_2 + b_3)P_{n_1,n_2n_3,0}(t) + aP_{n_1-1,n_2,n_3,0}(t) +$$

$$+ b_1P_{n_1+1,n_2-1,n_3,0}(t) + b_2P_{n_1,n_2+1,n_3-1,0}(t)$$

$$(n_4 = 0,\ n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 + N)$$

$$P'_{n_1,n_2,n_3,n}(t) = -(a + b_1 + b_2 + b_3 + b_4)P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t) + aP_{n_1-1,n_2,n_3,n_4}(t) +$$

$$+ b_1P_{n_1+1,n_2-1,n_3,n_4}(t)b_2P_{n_1,n_2+1,n_3-1,n_4}(t) +$$

$$+ b_3P_{n_1,n_2,n_3+1,n_4-1}(t) + b_4P_{n_1,n_2,n_3,n_4+1}(t)$$

$$(n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 + n_4 < N)$$

$$P'_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t) = -b_1 + b_2 + b_3 + b_4)P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t) + aP_{n_1-1,n_2,n_3,n_4}(t) +$$

$$+ b_1P_{n_1+1,n_2-1,n_3n_4}(t) + b_2P_{n_1,n_2+1,n_3-1,n_4}(t) + b_3P_{n_1,n_2n_3+1,n_4-1}(t)$$

$$(n_1 > 0,\ n_2 > 0,\ n_3 > 0,\ n_4 > 0,\ n_1 + n_2 + n_3 + n_4 = N)$$

În regim staționar rezultă :

(1) $$P_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t) = P_{n_1,n_2,n_3,n_4}$$

și deci :

(2) $$P'_{n_1,n_2,n_3,n_4}(t) = 0$$

Sistemul de ecuații care descriu procesul este în acest caz mai simplu, pentru el căutîndu-se o soluție de forma :

(3) $$p_{n_1,n_2,n_3,n_4} = \rho_1^{n_1}\rho_2^{n_2}\rho_3^{n_3}\rho_4^{n_4}\, p_{0.0.0,0}$$

unde :

(4) $$\rho_1 = \frac{a}{b_1},\quad \rho_2 = \frac{a}{b_2},\quad \rho_3 = \frac{a}{b_3},\quad {}_4 = \frac{a_4}{b}$$

Știind că :

( ) $$\sum_{n_1,n_2,n_3,n_4=0}^{N} p_{n_1,n_2,n_3,n_4} = 1$$

se poate determina $p_{0,0,0,0}$ din (3) și cu jutorul acesteia se pot calcula probabilitățile p_{n_1,n_2,n_3,n_4}, care permit să se afle caracteristicile sistemului de așteptare considerat.

Numărul mediu de unități în sistem este:

$$M = \sum_{n_1=0}^{N} \sum_{n_2=0}^{N} \sum_{n_3=0}^{N} \sum_{n_4=0}^{N} (n_1 + n_2 + n_3 + n_4)\, p_{n_1,n_2,n_3,n_4} \tag{6}$$

Numărul mediu de unități servite este:

$$\begin{aligned} A = {} & \sum_{n_1=1}^{N} p_{n_1,0,0,0} + \sum_{n_2=1}^{N} p_{0,n_2,0,0} + \sum_{n_3=1}^{N} p_{0,0,n_3,0} + \sum_{n_4=1}^{N} p_{0,0,0,n_4} + \\ & + 2\left(\sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_2=1}^{N} p_{n_1,n_2,0,0} + \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} + p_{n_1,0,0,n_3,0} + \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_4-1}^{N} p_{n_1,0,0,n_4} + \right. \\ & \left. \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} p_{0,n_2,n_3,0} + \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{0,n_2,0,n_4} + \sum_{n_3=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{0,0,n_3,n_4} \right) + \\ & + 3\left(\sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} p_{n_1,n_2,n_3,0} + \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{u_1,n_2,0,n_4} + \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{n_1,0,n_3,n_4} + \right. \\ & \left. + \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{0,n_2,n_3,n_4} \right) + 4 \sum_{n_1=1}^{N} \sum_{n_2=1}^{N} \sum_{n_3=1}^{N} \sum_{n_4=1}^{N} p_{n_1,n_2,n_3,n_4} \end{aligned} \tag{7}$$

În ipoteza că vitezele reacțiilor chimice, care au loc în cele patru faze ale procesului de sinteză a amoniacului, sînt sensibil egale, rezultă că în modelul matematic considerat intensitățile de servire b_1, b_2, b_3 și b_4 au aceeași valoare și deci $\rho_1 = \rho_2 = \rho_3 = \rho_4 = \rho$. În acest caz rezultă:

$$p_{0,0,0,0} = \frac{1}{1 + 4(\rho + 2\rho^2 + \ldots + (N-1)\rho^{N-1} + N\rho^N} \tag{8}$$

și deci:

$$p_{n_1,n_2,n_3,n_4} = \frac{\rho^{n_1+n_2+n_3+n_4}}{1 + 4(\rho + 2\rho^2 + \ldots + (N-1)\rho^{N-1} + N\rho^N} \tag{9}$$

BIBLIOGRAFIE

1. *P. Balea*, Studiul proceselor de așteptare folosind conceptul de populație aleatoare, Bul. I.P.B., Seria Mecanică, Nr. 2, 1980

2. *A. T. Bharucha-Reid*, Elements of Theory of Markov Processes and Their Applications, New York, Mc Graw-Hill, 1960

3. *S. Lányi, I. Constantinescu,* Amoniacul (Vol. I), Lito I.P.B., 1982
4. *Gh. Mihoc, G. Ciucu, A. Muja,* Modele matematice ale așteptării, Ed. Acad. R.S.R., Buc., 1973

Modèle stochastique
pour le processus de synthèse de l'ammoniaque

On considère le processus de synthèse de l'ammoniaque, auquel on a associé un modèle d'attente à quatre stations disposées en série.

Dans l'hypothèse que le système peut contenir au plus N unités et que les distributions des arrivées suivent les lois de Poisson et les distributions des services sont exponentielles, on écrit les équations différentielles qui décrivent le processus dans le cas général et pour le cas du régime stationnaire.

C.Z.: 668.74:667.629

STUDIUL SISTEMULUI DIMETIL ANILINĂ CLORANIL ÎN SOLVENT POLAR

MIHAELA BUGEANU, V. EM. SAHINI *

Sistemul N,N'—dimetil anilină-cloranil în solvent polar, indică o mare abilitate de reacție, în soluții dezaerate sau nu, conducînd la săruri ionice provenite de la azot terțiar, cu localizare puternică a unui electron necuplat pe acest atom. Produsul se formează pe cale intermediară de complex cu transfer de sarcină de tip $\widetilde{\Pi}-\widetilde{\Pi}$.

Introducere

Sistemele de amine-cloranil au fost studiate intens în literatură.

Primele mențiuni asupra acestor sisteme se datorează lui Chandra. și Chakrabaty [1] care pun în evidență formarea CTC între aceste molecule, prin banda de transfer apărută la alte lungimi de undă față de donor și acceptor.

Lucrări ulterioare, cum ar fi aceea a lui Mukerjee [2], menționează formarea complecșilor slabi CT, de tip π între amine-aromatice și cloranil, remarcînd că este vorba de niște complecși slabi cu constante de stabilitate mici.

Autorii arată că are loc un parțial transfer al electronului, de la grupări amino, ale aminelor, la gruparea carbonil a cloranilului.

Avînd în vedere aplicațiile practice [3, 4] ale acestor complecși, s-au efectuat, în literatură, pe sisteme mai simple (anilina) și calcule, care pun în evidență că amina nu funcționează nici ca donor n, nici π.

Alte concluzii experimentale [5, 6], au demonstrat formarea unor complecși interni, cu structură ionică puși în evidență prin măsurători RES sau de conductivitate.

Alte studii se referă la stabilirea tipului de transfer din complecșii studiați, a structurii electronice a acestora bazîndu-se pe date de moment de dipol și spectroscopie IR [7].

În seria aniline-cloranil s-a pus în evidență formarea unor interesanți produși de substituție [8, 9] reacție descrisă implicînd un mecanism neobișnuit și anume decurgînd prin complecși externi ce evoluează spre complecși interni, sediul reacției de substituție propriu-zise.

S-a arătat că abilitatea de reacție crește cu densitatea electronic la azotul aminic.

În studiul nostru s-au considerat amine terțiare, sisteme în care o reacție de substituție la cloranil ar fi greu de imaginat.

* Asist., catedra Fizică; Prof. dr. docent, catedra Chimie fizică

În cazul dimetil-anilinei, studii referitoare la aceste reacţii mai sînt menţionate în literatură [10], arătîndu-se că de fapt este vorba de o oxidare degradativă a aminei în prezenţa cloranilului. Produsul rezultat era o sare cu anion provenind de la cloranil a Cristal Violetului.

Parte experimentală

Substanţele au fost purificate prin distilare în vid (dimetil anilina) şi sublimare din alcool metilic (cloranilul).

Puritatea a fost verificată spectral în solvent alcool etilic.

Solvenţii au fost purificaţi prin distilare şi au constantele din literatură. În particular, alcoolul etilic şi metilic.

Datele spectrale s-au obţinut cu un spectrofotometru Beckman, lucrîndu-se în concentraţii de 10^{-3} mol/l cloranil şi 10^{-2} mol/l amină. S-a lucrat termostatat la temperaturi cuprinse între (—25°C) — (70°C) eroarea în măsurarea temperaturii fiind 0,5°C.

S-a urmărit reacţia 3 zile, trasîndu-se curbe extincţie funcţie de temperatură la intervale convenabile de timp.

Spectrele IR s-au executat în soluţie şi în pastilă kBr, la produşii finali şi în decursul reacţiei.

Datele RMN şi RES au fost obţinute cu un spectrofotometru.

Produşilor rezultaţi li s-a determinat compoziţia procentuală prin analiza curentă.

Rezultate experimentale

Dimetil anilina şi cloranilul formează în alcool etilic un produs roşu-vişiniu, intens colorat, cu maximele de absorbţie în vizibil la 371 nm şi 570 nm.

Produsul apare după 1 zi din soluţii dezaerate sau nu.

Întrucît amina în chestiune este terţiară, o reacţie de substituţie la cloranil este imposibilă sau foarte puţin posibilă, şi de aceea s-a pus problema, dacă acest produs nu reprezintă rezultatul unor reacţii oxido-reducătoare din sistemul menţionat. Pentru aceasta s-au trasat curbe absorbante funcţie de timp în soluţii nedezaerate şi dezaerate, la temperaturi variind între —29°C şi 70°C şi concentraţii de 10^{-3} mol/l cloranil şi 10^{-2} mol/l dimetilanilină.

Primele curbe pun în evidenţă formarea complexului (la un $\lambda_{CT} = 618$ nm) cu transfer de sarcină, complex de tip $\pi - \pi$, cu stabilitate redusă ($k_e = 0{,}65$ l/mol^{-1} şi entalpie —12 kcal/mol).

De asemenea, se pune în evidenţă, după 2h de la începutul reacţiei, banda unui produs situată la $\lambda_{max} = 425$, produs care evoluează în timpul reacţiei consumîndu-se după 2 zile de la începutul reacţiei. Produsul a fost identificat a fi $C_6H_5N^{\delta+}(CH_3)_2$. $ChL\cdot^{\delta-}$ după datele de analiză chimică şi anume:

Date RMN $\delta H_\alpha = 2{,}5$ ppm $\delta H_\beta = 2{,}8$ ppm. Şiftul faţă de amina pură este $\Delta\delta H_\alpha = 0{,}8$ ppm $\Delta\delta H_\beta = 0{,}3$ pmm.

Datele IR: 1725 cm^{-1}, 1840 cm^{-1} 2025 cm^{-1}, 2031 cm^{-1}.

Se remarcă o deplasare de 2 cm^{-1} la frecvența grupării carbonil.

După 5 h de la începutul reacției se remarcă banda la 461 nm a unui produs cu formula $C_6H_5N^{+\delta'}(CH_3)_2 \cdot Chl^{\delta'-}$ după cum rezultă din următoarele date spectrale.

Date RMN $\delta H_\alpha = 2.3$ ppm, $\delta H_\beta = 2.8$ ppm

Datele IR : 1731 cm^{-1}, 1825 cm^{-1}, 2012 cm^{-1}, 2028 cm^{-1}

După 1 zi de la începutul reacției se formează produsul final de formulă $C_6H_5N^+(CH_3)_2 \cdot Chl^-$ cu următoarele caracteristici :

($\delta H_\alpha = 2.5$ ppm., $\delta H_\beta = 2.95$ ppm, $\delta H_o = 9.1$ ppm

1725 cm^{-1}, 1822 cm^{-1}, 2025 cm^{-1}, 2082 cm^{-1})

și cu compoziția : 62.5%C, 12.5% H, 1.5% N, 3.5% O

În mediu bazic se obține o siftare batocromă a benzilor acestui produs la valorile $\lambda_{max} = 461$ nm, 582 nm, aceasta datorîndu-se formării unui înveliș de solvatare format din ioni OH^-.

Produsul prezintă semnal RES la 9.7 Gs.

Toate datele de analiză ne indică o structură de sare cristalină cu o sarcină pozitivă pe azot și negativă pe oxigenul carbonilic.

Electronul liber este puternic localizat pe azot.

Produsul final apare din produsul 2 după o cinetică de ordinul I (constanta cinetică fiind 2.5 s^{-1} și o energie de activare de 8 kCal/mol).

Din cele menționate se poate concluziona că în sistemul DMA.Chl se produc reacții fără oxidare, conducînd la săruri radicalice de structură nouă.

BIBLIOGRAFIE

1. *S. K. Chakraharty, A. K. Chandra*, Naturwissens Chaften 49, 206 (1962).
2. *D. C. Mukherjee, A. K. Chandra*, J. Phys. Chem., 68(3), 477 (1964).
3. *A. Ottenberg, C. J. Hoffmann, J. Osieki*, J. Chem. Phys. 38, 1898 (1963).
4. *K. K. Y. Sabo, K. Hirota*, Bull. Chem. Soc. Jpn. 37(9) 1391 (1964).
5. *M. Schwaiz, H. W. Davies, B. J. Dobamsky*, J. Chem. Phys. 40(11) 3257 (1964).
6. *W. R. Carper, R. M. Hedges, H. N. Simpson*, J. Phys. Chem. 69(5), 1707 (1965).
7. *M. Bugeanu* (în presă)
8. *T. Nogami, K. Yoshihara, S. Nagakura*, Bull. Chem. Soc. Jpn., 1972, 45(1), 22.
9. *O. Butufei*, Rev. Chim. 1980, 31(2), 140—2.
10. *J. R. Lindsay Smith, R. O. C. Norman, W. M. Walker*, J. Chem. Soc. B. 1968 (3) 269.

The Study of N, N′—Dimethyl Aniline Chloranil in Polar Solvent

N,N′—dimethyl aniline—chloranil, in polar solvent has a high reaction ability in dezaerated and aerated solutions yielding ionic salts resulted, from tertiary nitrogen with the strong localization of a noncoupled electron on this atom.

The intermediate products are formed from CTC of the $\widetilde{\Pi}-\widetilde{\Pi}$ type.

C.Z.: 666.94

CORRELATIONS STRUCTURE (TEXTURE) — COMPOSITION — CHARACTERISTICS IN PORTLAND CEMENT CLINKER

I. TEOREANU*

In the work are shown synthetically some considerations concerning the main correlations between the structure (texture), composition and the properties of the portland cement clinker, supported by experimental data. One takes mainly into consideration, the influence of mineral composition, textural and dispersional parameters upon the behaviour of portland cement during and after the hardening process.

By definition, hydraulic cements — having a certain water reactivity — have to form hydro-compounds to be able to bring about resistant space structures.

The behaviour under mechanical stress is essential for hardened cements, being determined — as for other types of stress as well — by the chemical structural (textural) characteristics of the cement clinkers, as well as by an adequate correlation of the gypsum proportion with these characteristics.

The chemical structural characteristics of clinkers are responsible for the behaviour during hardening of such cements, both directly and indirectly, by meeting the required dispersity parameters during the grinding process.

1. Synthesizing Portland cement clinker with an optimal mineral composition is the best way to obtain a high grade cement. The mineral constituent responsible for high mechanical resistances-both initially and finaly-is the alite. When over 55%—60% alite is present in cements the compressive strength at 8 hours, and 24 hours respectively increases considerably (Fig. 1) [1]. There is no consensum regarding the alite optimal proportion; this proportion is correlated to the ratios established among the other mineral constituents of the clinker, to the structural (textural) characteristics of the latter, to the cement dispersity parameters and the hardening conditions. Never-

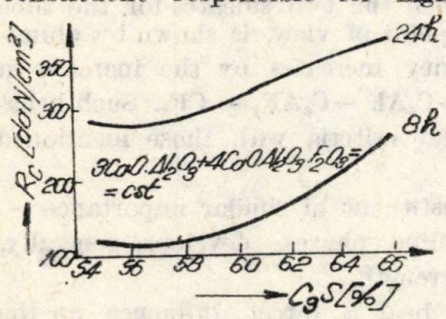


Fig. 1 — Portland cement compression strength (R_c) vs. calcium trisilicate content of the clinker ($C_3A + C_4AF$ = const.)

* Prof. Ph. D., Chair of Silicates Technology

theless, one may stress the fact that the increase in the values of mechanical resistance at alite percentage over 75% is negligeable.

A particular influence upon the initial resistance of Portland cements during hardening is exhibited by tricalcium aluminate. The high rate of the water-cement interaction is accompanied by a great heat development, thus having a favorable impact on the hydration — hydrolysis processes and therefore on the hardening of the other mineral constituents of the clinker. It is assumed that the maximum optimal content of 3 $CaO \cdot Al_2O_3$ is 10%...12%; any increase of this proportion affects mainly the final strength thereof.

Belite is known to develop initial lower strength even at 28 days; nevertheless, for the same hydration degree as alite, belite may form higher strength — hardened structures as compared to the former; still it is a mineral compound characterized by a slow water — cement reaction and hardening kinetics. Various structural — wise factors, mainly regarding the chemical bond intensity, are responsable for such differences in behaviour between the dicalcium silicate and tricalcium silicate.

Examining the structure of these two silicates it has been shown that the greater compactness of $\beta - 2\ CaO \cdot SiO_2$ network prevents the direct interaction with water, by entering of hydroxyl ions in this network, as different from $3CaO.SiO_2$. Still due stress must be laid on the fact that, as the silicate structure is concerned, the introduction of bivalent cations into the silicon dioxide networks determines a labilization of the network. Due to the great difference between the intensity of the electrostatic field of Si^{4+} and Ca^{2+} ions, within Si—O—Ca bond, the oxygen ion is strongly polarized by Si^{4+} ion, that results in weakening some of the network bonds; such phenomenon is augmented by increase of CaO/SiO_2 ratio, thus explaining the increase in water reactivity of the anhydrous silicate with higher basicity. The calculations made by Mcedlov-Petrosian and Babuşkin [2] regarding the average energy of Ca—O bond, shows that its value is $556{,}95 \cdot 10^3$ joules/bond for 3 $CaO \cdot SiO_2$ and $568{,}28 \cdot 10^3$ joules /bond for β-2 $CaO \cdot SiO_2$, thus confirming the above conclusion. The analysis of the behaviour of the two silicates from the hydrolysis theory point of view can also justify the improved behaviour of $3CaO \cdot SiO_2$ [3—6].

An intermediate behaviour between the two silicates-for the time developing of the mechanical strenght point of view, is shown by aluminateferrite phase of clinker. Its activity increases by the increase in Al_2O_3/Fe_2O_3 ratio of the series : $C_6A_2F \rightarrow C_4AF \rightarrow C_6AF_2 \rightarrow CF_2$. Such behaviour canbe explained employing similar criteria with those mentioned above for calcium silicates.

The vitreous phase — phasal constituent of similar importance — beside the above mentioned crystalline phases, develops, generally, during hardening moderate or lower strength.

2. **The textural parameters** that bear a direct influence on the Portland cement clinker water reactivity are mostly related to the size of alite crystals, to the shape and resorbtion state of their surfaces. Fine textures, with smallest alite crystals, preferably under 20...30 μm and

grown mainly in one direction, are beneficial for clinker activity. Silicate phases expressed by a state characterized by increase of defects concentration and increased thermodynamic instability (mainly due to high rate of solidification, at thermodynamic non-equilibrium), favours also the reactivity of clinker; under such circumstances, alite-similary to belite — is a supersaturated of higher reactivity.

Alite crystals with non-resorbed surface — without decomposition of tricalcium silicate to dicalcium silicate of less reactivity — represent another chemical — structural factor which favours the reactivity of clinkers. In literature it is often stressed [7] that if during the crystal-forming process the edge atoms of crystals are not saturated (i.e. the adequate conditions to crystallize suitable ions to fill the vacant valence are absent), then the resorbtion of newly formed crystals begins. The above phenomenon is prevented by rapid cooling — i.e. „freezing" the surface in a nonsaturated, nonresorbed state — or by the presence in the crystallizing medium of certain ions of similar volume to that of oxygen but monovalent (e.g. F^-).

3. **Dispersity parameters** of cements, beside the chemical — structural characteristics of clinker, represent essential factors that influence the kinetics of hardened structures. On the other hand, such parameters, for the same conditions of cement grinding, are directly correlated to the chemical — structural characteristics of clinker.

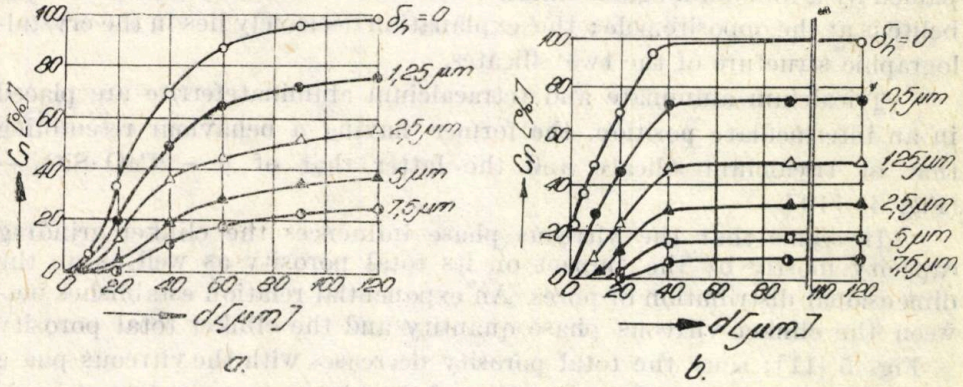


Fig. 2 — Unhydrated cement ratio (C_n) for different hydration depths (δ_h) vs. original grain size (d) of the cement: a. cement with $\sigma_{sp}=2500$ cm²/g; b. cement with $\sigma_{sp}=6000$ cm²/g.

For the same duration of hydration — and therefore for the same penetration depth of the hydratation plane into the cement grains — the bigger the cement specific surface and the smaller the dimension of the cement particles the bigger the degree of hydration — Fig. 2[8]. Therefore, large specific surfaces, showing mostly fine grading fraction, determine an

accelerated kinetics of water — cement into reaction. Early hydration of very fine grading may determine to a lesser degree the final mechanical strength of the hardened cement. The same effect is determined by the coarse fraction which have also a minor impact on the initial hardening structures (Fig. 3) [9].

The grinding capacity responsible for high quality specific surfaces and optimal granulometric spectrum for the same grinding conditions and for the same energetic consumptions, is basically determined by the clinker mineral composition and porosity.

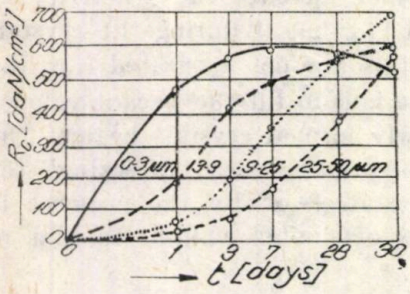


Fig. 3 — Compression strength (R_c) vs. time (t), for cements with various granulometry (5 % plaster).

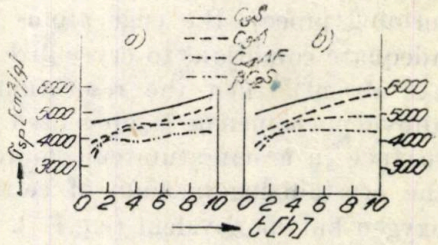


Fig. 4 — Grinding aptitude clinker minerals: a. without additivese nhancing grinding; b. with additives enhancing grinding.

There has been ascertained that the highest grinding capacity (accompanied by a minimum aglomeration tendency) is shown by alite, whereas belite is at the opposite pole; the explanation decisively lies in the crystallographic structure of the two silicates.

Tricalcium aluminate and tetracalcium aluminateferrite are placed in an intermediate position, the former having a behaviour resembling that ot tricalcium silicate and the latter that of $\beta - 2CaO \cdot SiO_2$ — (Fig. 4) [10].

It seems that the vitreous phase influences the clinker grinding capacity mostly by the impact on its total porosity as well as on the dimensional distribution of pores. An exponential relation establishes between the clinker vitreous phase quantity and the clinker total porosity — Fig. 5 [11]; since the total porosity decreases with the vitreous phase content, by decreasing the proportion of the big pores : $r > 1$ μm (simultaneously small porosity increases $r < 1$ μm) — Fig. 6[11]. Since during the first stage of grinding, the grinding capacity increases proportionally with the proportion of the big pores, it results that, at this stage, the clinker grinding capacity decreases by increase of vitreous phase ratio; the relevant behaviour is reverse during the second stage of the grinding process. Consecquently, it seems that, generally, the behaviour during grinding is improved by the increase of vitreous phase ratio.

Clinker texture influences its grinding capacity not only by porosity but also by its defect concentration in clinker, between these two characteristics there is a direct ratio (right proportionality). All factors that bring about the increase of defect concentration in the clinker structure, determine the increase of grinding capacity of the clinkers, thus improving cement behaviour during and after hardening process.

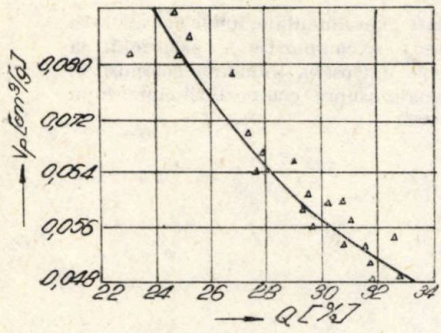


Fig. 5 — Porosity (V_p) vs. proportion of the vitreous phase (Q).

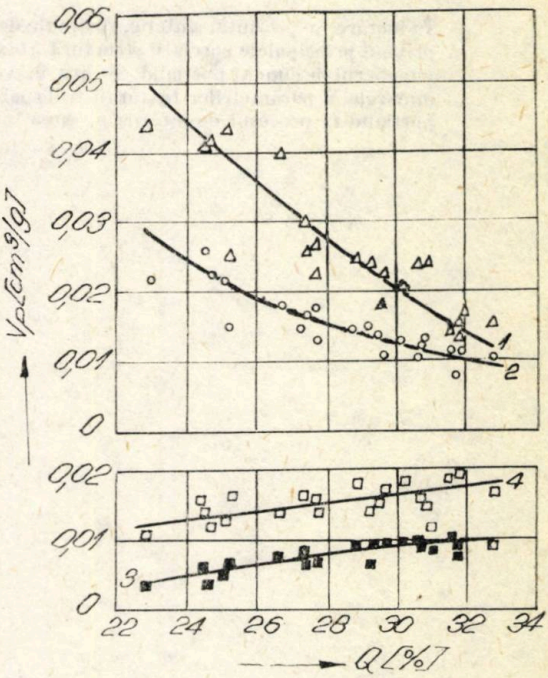


Fig. 6. — Porosity vs. proportion of the vitreous phase for various pore size (r_p) in clinker : 1. $r_p = 10...125$ μm ; 2. $r_p = 1...10$ μm ; 3. $r_p = 0{,}1...1$ μm ; 4. $r_p = 0{,}004...0{,}1$ μm.

REFERENCES

1. *I., Teoreanu*, ,,Optimal structure stabilisation of the portland cement clinker, in order to get the qualitative enhancing of the cement". Report ICPILA — I. P. Bucureşti, 1975.

2. *O. P. Mcedlov — Petrosian, V. I. Babuşkin*, ,,Novoe v himii i tehnologhii ţemen ta". Moscova. Stroiizd., p. 187 (1962).

3. *S. Solacolu, P. Baltă, C. Hofman*. Rev. Roumaine de Chimie *11* (4), 481 (1966).

4. *I. Teoreanu*, Rev. Roumaine de Chimie *17* (7), 1211 (1972).

5. *I. Teoreanu, A. Puri*, ,,Considerations regarding the hydraulic action of the slags". Paper at the 14th scientifical session of the Politehnic Institute, Bucureşt i, 1971.

6. *I. Teoreanu, V. Moldovan, M. Georgescu, M. Muntean, M. Puri*, ,,Physico-chemical bases of the inorganic binders hardening". Bucureşti, Didactical and Pedagogical Publishing House, 1972 (in roumanian).

7. *N. V. Belov*, Dokl. Akad. Nauk, SSSR, *71* (1), 61 (1950).
8. *W. Locher*, Zement Kalk Gips *26* (8), 349 (1973).
9. *W. Locher*, Tonind Ztg. *90* (12), 546 (1966).
10. *M. Papadakis*, Zement Kalk Gips *16* (4), 130 (1963).
11. *Iu. M. Butt*, Zement Kalk Gips *27* (1), 27 (1974).

Corelații structură (textură) — compoziție — proprietăți la clincherul de ciment portland

În lucrare, se prezintă, sintetic, susținute de date experimentale, unele considerații privind principalele corelații structură (textură) — compoziție — proprietăți la clincherul de ciment portland. Se are în vedere, îndeosebi, influența compoziției minerale, a parametrilor texturali și dispersionali, asupra comportării cimentului portland în procesul de întărire și după întărire.

C.Z.: 66.063.8: 621.602

STUDIUL ECHILIBRULUI LICHID-VAPORI PENTRU SISTEME BINARE CE FORMEAZĂ AZEOTROPI — PARTEA I. — SISTEMUL ALCOOL AMILIC-PROPIONAT DE BUTIL

RODICA VÎLCU, ANGELA IONESCU, F. A. GOTHARD*

Sînt prezentate rezultatele corelării și generalizării datelor de echilibru lichid-vapori determinate ebuliometric pentru sistemul izopentanol — propionat de butil. Se folosesc trei modele Wilson, Renon Prausnitz (NRTL), Gothard pentru soluții de neelectroliți din date „limitate" și un procedeu de evaluare critică a modelelor comparate (metoda verosimilității maxime—Panaitescu).

Sistemele formate din componenți asociativi și neasociativi, prezintă o particularitate importantă din punct de vedere teoretic și anume, au presiunea de saturație egală la anumite temperaturi de fierbere. Asemenea sisteme au o comportare cu consecințe importante: la presiune mai mare decît cea corespunzătoare intersecțiilor din reprezentarea $\log P = f(1/T)$, componentul asociativ (alcoolul), este mai volatil, iar la presiune joasă, componentul cu comportare normală (esterul sau hidrocarbura) este mai volatil.

S-au ales pentru studiu grupa alcooli-esteri datorită aplicabilității practice directe, cît și a indicațiilor transmise de ICSU-CODATA pentru verificarea modelelor pentru astfel de soluții binare.

În cele ce urmează sînt prezentate rezultatele experimentale, ale corelării și generalizării, pentru sistemul binar alcool amilic (1) — propionat de butil (2).

Partea experimentală

In studiul de față, s-a optat pentru utilizarea ebuliometriei [1] în vederea obținerii datelor experimentale „limitate" [2] care au fost ulterior corelate și generalizate [3]. S-a avut în vedere și faptul că instalațiile ebuliometrice oferă posibilitatea determinării mai exacte a unor parametri pentru amestecuri azeotrope.

Substanțele chimice utilizate au fost sintetizate în laborator (propionatul de butil), în parte preluate din produsele livrate de firmele „Reactivul" și „Fluka" și apoi purificate conform indicațiilor din literatură [4], [5].

Proprietățile fizice, constantele Antoine, volumul de referință, constantele Tsonopoulos [7], sînt redate în tabelul 1. Coeficienții viriali B,

* Prof. dr. docent, catedra Chimie fizică; Chimist, ICPEAR-Buc.; Dr. ing., ICITPR-Ploiești

au fost determinați pentru o serie de temperaturi prin aplicarea metodei Hayden O'Connell [8] și sînt prezentați în tabelul 2.

Valorile parametrilor critici au fost calculate utilizînd metoda Lydersen și a parachorului folosind metoda contribuțiilor de grup dată de R. Reid.

Tabelul 1

Proprietăți fizice ale substanțelor chimice utilizate în această lucrare

Substanța	Alcool n-amilic	Propionat de butil
Greutate moleculară	88,146	130,18
Puncte de fierbere, °C	138,06 [17]	146,0 [17]
Parametrii critici	574,3	593,6
T_c (K)		
P_c (at)	37,4	27,557
V_c (cm^3/g)	318	370
n_D^{20}	1,409 [17]	1,3952 [18]
paracor	245,4	317
μ	1,8 [19]	2,0 [19]
ω	0,708	0,491
densitate 20°C	0,812 [19]	0,866 [19]
25°C	0,8076 [19]	0,8767 [19]
Parametrii Antoine A	7,18246	8,86361
B	1287,62	2727,97
C	161,33	310
Volum de referință	359,32	468,62
Parametrii Tsonopoulos A	0,0072	−0,0137
B	−0,00645	−0,0072

Tabelul 2

Coeficienții viriali, B, determinați prin metoda Hayden O'Connell

T, K	Alcool n-amilic	Propionat de butil
353.15	−1631,48	−2663,231
363.15	−1516,53	−2456,88
373.15	−1414,26	−2275,25
383.15	−1322,43	−2114,34
393,15	−1240,07	−1970,91
403,15	−1165,88	−1842,34
413,15	−1098,23	−1726,50

Utilizînd componenții purificați, s-au preparat prin cîntărire un număr mare de amestecuri de compoziții diferite. Pentru fiecare amestec s-au făcut cîte șase determinări de temperaturi de fierbere, la șase presiuni între 760—100 mm col Hg. Variația presiunii totale cu temperatura pentru sistemul binar studiat, la fiecare din amestecurile cu compoziție cunoscută a fost prezentată în tabelul 3. Utilizînd constantele Antoine [6] *A*, *B*, *C*,

Tabelul 3

Rezultatele experimentale P-T-X obținute pentru sistemul alcool N-Amilic (Pentanol) — Propionat de butil

$x_1 = 0$	T°C	146	133	123,5	116,5	111	905
	Pmm	762	511,2	387,5	306	221,3	115,2
$x_1 = 0,099$	T°C	143,5	129,5	123	113	104	84,5
	Pmm	759,5	503	414	296	227	97
$x_1 = 0,228$	T°C	140	127	118,5	1105	99,5	89
	Pmm	749	525	383,1	297,5	202	112
$x_1 = 0,324$	T°C	138	125,5	118,5	110	1005	88,5
	Pmm	747	502	396	298	210,5	134
$x_1 = 0,356$	T°C	137	125,5	118	110	99,5	—
	Pmm	747	514	400	303	208,8	—
$x_1 = 0,550$	T°C	131,5	126,5	116,5	109,5	98	83
	Pmm	759,5	540	396	318	207	110,5
$x_1 = 0,575$	T°C	132,5	122,5	116	112	98	80,5
	Pmm	745	515	408	300	207	96,5
$x_1 = 0,6$	T°C	132	125	115,5	108,5	98	84,5
	Pmm	742,6	501	416	311	212	117,5
$x_1 = 0,751$	T°C	132,5	122	114,5	107	96,5	84
	Pmm	758	507	406	307	206	115
$x_1 = 0,809$	T°C	131,5	212	113	106	97	83,5
	Pmm	757,5	517	390,5	301	210	114,2
$x_1 = 0,888$	T°C	133	119,5	114,5	108	98,5	—
	Pmm	745,2	505,4	393,5	315	205	—
$x_1 = 1$	T°C	135	123,5	118	109	101	86,8
	Pmm	745	504,2	391,3	284,1	207,2	105,8

obținute prin corelarea datelor experimentale pentru fiecare concentrație, s-au generalizat datele pentru două situații diferite :

— pentru cazul izoterm la 5 temperaturi diferite și anume, 90, 100, 110, 120, 130°C cu ajutorul ecuației de coexistență [9]. Pentru verificarea rezultatelor obținute, pentru controlarea preciziei sau impreciziei ecuației de coexistență s-au realizat corelări și cu ecuațiile de tip Barker [10] cuplate cu ecuația Wilson [11] și cu ecuația derivată din modelul echilibrului interacțiunilor în sisteme moleculare restrinse [12], [13];

— pentru cazul izobar la 3 presiuni diferite și anume : 200, 400, 600 mm Hg cu ajutorul metodei Milne [14].

Pentru corelarea datelor s-au utilizat și metoda verosimilității maxime, varianta propusă de Panaitescu [15]. De asemenea s-au definit limitele de încredere pentru valorile estimate ale parametrilor Wilson [11] NRTL [16], Gothard [12] aleși pentru a obține reziduuri cît mai mici

[13] pentru valori ale criteriului S, ale criteriului ρ cît și g^E/RT împreună cu abaterea standard. Sînt specificate și reprezentate grafic dimensiunile elipsei de încredere de 95% (cuprinzînd mărimea semiaxelor și valoarea unghiurilor formate de axa mare cu axa absciselor).

Rezultatele experimentale

Izotermele ridicate pe diagrama (P-x) la cele cinci temperaturi, și anume 90, 100, 110, 120, 139°C pun în evidență formarea unui azeotrop și variația lui. Corelarea și generalizarea datelor pentru cazul izobar, pentru metodologia, expusă mai sus, au evidențiat azeotropismul și variația lui cu presiunea.

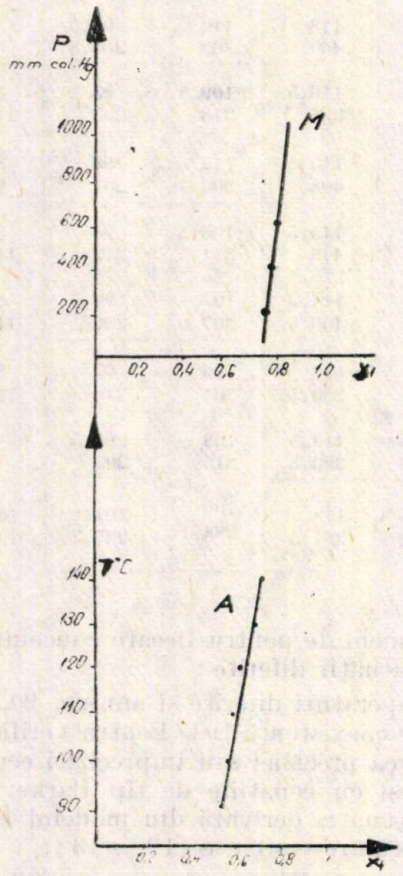


Fig. 1. — Variația punctului azeotropic cu temperatura și presiunea pentru sistemul n-pentanol-propionat de butil
M-prelucrare cu metoda Milne
A- „ „ Barker

În figura 1 este prezentată variația compoziției azeotropilor formați cu temperatura și presiunea.

— Valorile y (compoziția în fază vapori), calculate cu ajutorul ecuației de coexistență nu sînt însă elocvente; ecuația dovedind limitarea preciziei în cazul acestui sistem.

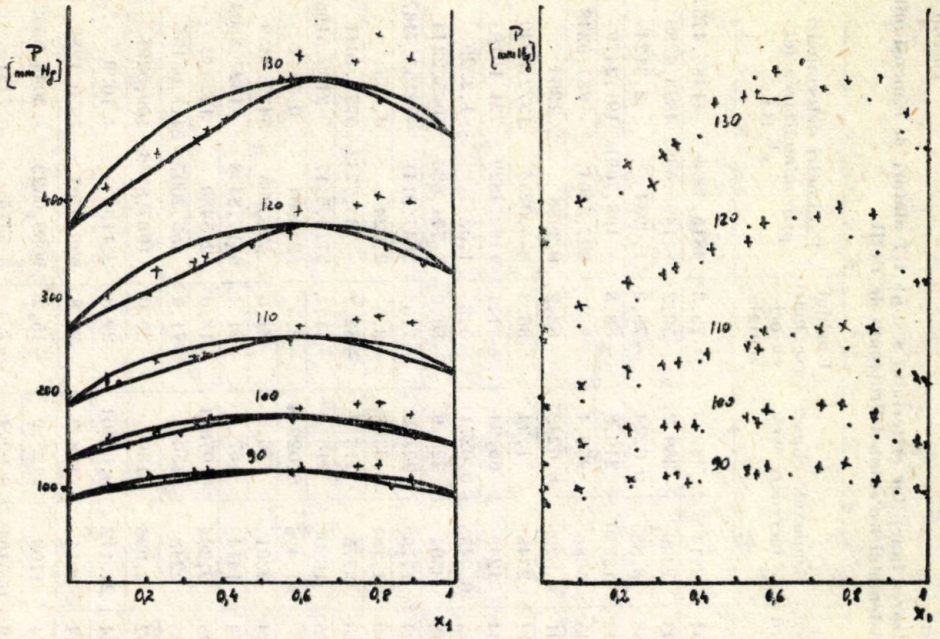


Fig. 2. — Diagramele $(P-x)$ $(P-y)$ obținute prin metoda Barker cu ecuația Wilson a) și Gothard b) pentru izotrmele de la 90, 100, 110, 120, 130°.

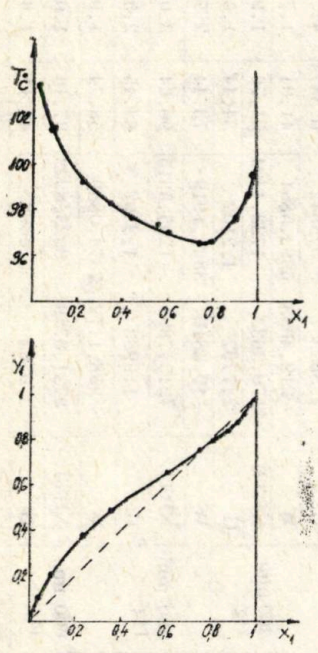


Fig. 3.— Diagramele $(T-x)$ $(x-y)$ determinate cu metoda Milne, pentru izobara de la 200 mm, col Hg la sistemul n-pentanol-propionat de butil

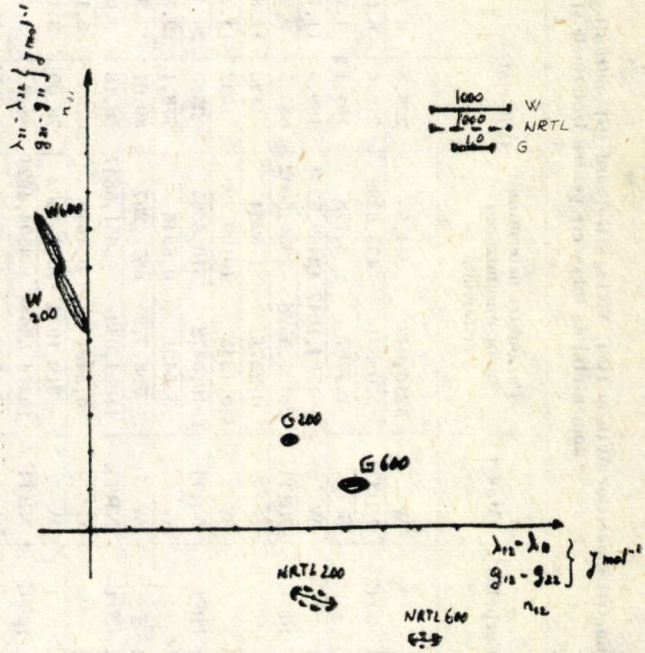


Fig. 4. — Domeniile de încredere pentru parametrii Wilson, NRTL și Gothard care satisfac condiția $\rho < 2{,}45$ pentru sistemul n-pentanol-propionat de butil

Tabelul 4

Parametrii modelelor Wilson (W), NRTL şiGothard (G) obţinuţi prin minimizarea funcţiilor criteriului S şi g^E/RT alături de dimensiunile domeniului de încredere pentru izotermele şi izobarele sistemului n-Pentanol-Propionat de Butil.

	Curbele	Model	Parametri determinaţi prin minimizarea criteriului S		Criteriul S	ρ	Abaterea standard	Semiaxele elipsei de încredere 95%		Unghiul axei mari cu orizontala	Parametri determinaţi prin minimizarea fct. g^E/RT	
IZOTERMA DE LA	90°C	W	5216,043	284,55	228,8	6,176	0,14594	2114	489,3	−25,3	4815,3906	−1486,4753
		NRTL	370,531	475,6289	216,6	6,008	0,14893	2339	380,2	−59,2	−1495,6882	4883,6286
		G	1,7767	3,778	104,1	4,165	0,18883	8,385	0,3224	−79,2	1,0984	2,3124
	100°C	W	−1784,1047	12469,5234	109,5	11,70	0,22362	15830	210,8	−88,8	−198,7691	191,2479
		NRTL	28127,5528	−2339,5002	685,5	9,257	0,28245	5686	259,4	−9,7	827,4304	−887,9348
		G	0,2371	1,8264	1126	11,86	0,24191	0,5295	0,02437	−83,2	0,3988	3,2364
	110°C	W	449,1345	10199,293	1632	14,28	0,66414	2348	71,34	−86,8	855,0256	1372,8240
		NRTL	1949,6472	510,8665	3340	20,43	0,05834	1249	66,94	−41,1	1192,4829	731,1919
		G	5,6431	0,6946	778,1	9,862	0,11273	0,2455	0,02711	−5,3	1,5817	1,3329
	120°C	W	−798,7795	6677,207	89,01	3,336	0,03248	3504	225,9	−80,9	−771,636	6065,2344
		NRTL	11864,043	−3651,5847	76,18	3,086	0,04934	1775	231,8	−7,0	5847,9141	−2153,6467
		G	6,3491	0,4649	36,53	2,137	0,04950	1,181	0,03989	−3,6	2,7240	0,835
	130°C	W	−919,1924	7542,1602	78,00	3,123	0,02616	3775	213,7	−82,2	−735,7732	5777,1641
		NRTL	10374,5664	−3504,4924	88,8	3,332	0,03175	1820	216,1	−11,4	5713,5117	−2100,5196
		G	7,5523	0,5842	0,3875	41,69	2,283	1,496	0,02964	−2,5	2,8901	0,7842
IZOBARA	200 mm Hg	W	−212,8083	6393,5851	41,01	1,776	0,02014	2301	176,2	−81,6	52,3905	5439,3359
		NRTL	6179,3633	−1722,4404	51,76	1,996	0,02374	1414	167,4	−21,4	6317,8438	−1627,8804
		G	2,7797	1,2102	34,44	1,628	0,02308	0,364	0,07811	−18,0	2,5480	1,2522
	400 mm Hg	W	−19,3816	3831,1919	73,44	2,71	0,65593	2243	150,4	−71,9	455,2007	2441,0515
		NRTL	4215,7891	−1205,5315	90,64	3,011	0,01692	2,096	1399	−29,0	1987,8586	169,0297
		G	1,9983	1,2592	64,45	2,539	0,02284	2,3112	0,03401	−29,8	2,1104	1,1039
	600 mm Hg	W	−958,1172	7874,0859	58,74	1,916	0,01454	2011	128,3	−82,8	920,9707	7970,1289
		NRTL	8731,8789	−3025,8923	67,16	1,049	0,01444	1102	128,9	−15,2	9089,6523	−3044,5552
		G	3,6763	0,6698	43,11	1,641	0,01319	0,5104	0,02945	−7,4	3,5416	0,7221

Pentru punerea sigură în evidență a azeotropului s-au reluat calculele pentru izoterme cu metoda Barker [10] cuplată cu ecuația Wilson [11] și Gothard [13].

În figura 2 sînt prezentate grafic valorile $(P-x)$ $(P-y)$ pentru izotermele de la 90, 100, 110, 120, și 130°C obținute cu metoda Barker. De menționat că pentru sistemul binar alcool n-amilic — propionat de butil, cuplarea metodei Barker cu ecuația Gothard — (fig. 2 b) a prezentat unele neconcordanțe, ceea ce nu s-a întîmplat în cazul cuplării cu ecuația Wilson (fig. 2.a) .

Pentru cazul izobar sistemul a fost studiat la presiunile 200, 400 și 600 mm col Hg cu ajutorul metodei Milne. În figura 3 sînt prezentate spre exemplificare diagramele $(T-x)$ și $(x-y)$ pentru presiunea de 200 mm Hg.

Compararea, complexă cu metoda verosimilității maxime (tabelul 4) atît pentru datele izoterme cît și izobare a condus la concluzia că este posibilă generalizarea cu modelele Wilson, Gothard și NRTL, dar descrierea cea mai bună o dă al doilea model.

Au fost definite și zonele de încredere prin elipsele de 95% reprezentate grafic în figura 4, în care coordonatele reprezintă parametrii modelelor Wilson, NRTL și Gothard la scara prezentată.

Concluzii

1. A fost studiat un amestec de alcool-ester, despre care nu există date de literatură.

2. A fost descris domeniul azeotropic pentru sistemul binar n-pentanol-propionat de butil, într-un interval larg de presiune (100—760 mm col Hg) și temperaturi (90—130°C).

3. Au fost verificate metodele pentru soluții în cazul sistemelor formate din alcooli și esteri, în coformitate cu indicațiile transmise de ICSU—CODATA.

4. Metoda Milne, aplicată pentru cazurile izobare, deși laborioasă a dat rezultate satisfăcătoare, datele obținute au putut fi prelucrate ulterior excelent.

5. S-a realizat compararea performanțelor predictive ale celor mai bune modele cunoscute azi în domeniul soluțiilor de neelectroliți (Wilson, NRTL, Gothard) prin criterii noi, pornind de la rezultatele corelării datelor pe principiul verosimilității maxime. Criteriile ρ, S și g^E/RT dînd o imagine complexă asupa parametrilor și a domeniului lor de încredere.

Notații

A, B, C	— constante conform specificațiilor din text
B, C	— coeficienți viriali de ord, 2, 3, etc.
P,	— presiune în unități specificate în text
T,	— temperatura absolută, K
V,	— volum
R,	— constanta gazelor, cal/mol K
ρ, S,	— criterii definite prin metoda verosimilității maxime
x,	— concentrația în fază lichidă fracții molare
y,	— concentrația în fază vapori, fracții molare
n_D	— indice de refracție

g, — energie liberă — Gibbs
μ, — moment de dipol
ω, — factorul acentric

Indici

c — constante critice

Exponenți

E — mărimi exces

BIBLIOGRAFIE

1. *W. Swietoslawski*, ,,Ebuliometric Measurements" Reinhold Publ. Corp. N. 1945
2. *R. Vîlcu, A. Ionescu, F. Gothard*, ,,Tehnici de lucru în determinarea parametrilor sistemelor binare ce formează azeotropi" A-XII-a sesiune de comunicări științifice 29—31 mai 1986 — Călimănești (ICECHIM — Rm. Vîlcea).
3. *R. Vîlcu, A. Ionescu*, ,,Echilibrul lichid-vapori în sisteme multicomponente" Part. I Simpozionul ,,Echilibru de faze" Institutul de Petrol și Gaze, Ploiești, dec. 1983.
4. *C. Nenițescu*, ,,Chimie organică" vol. I, II Ed. 1972, Ed. Tehnică
5. *S. C. Oliver*, Rev. trav. chim. 55, 1027 (1936) CA : 31, 1759 (1937).
6. *F. Gothard* ,,Echilibru lichid — vapori" vol. I Ed. Acad. RSR 1975.
7. *C. Tsonopoulos*, A. I. Ch. E. J. 20, 263 (1974).
8. *J. G. Hayden, J. P. O'Conell*, Ind. Eng. Proc. Des. Dev. 14, 3, 209 (1975).
9. *J. J. Lyunglin, H. C. Van Ness*, Chem. Eng. Sci. 17, 531 (1962).
10. *J. A. Barker*, Austral. J. Chem. 6, 1953, p. 207.
11. *G. H. Wilson*, J. Am. Chem. Soc. 386, 127 (1964).
12. *F. Gothard*, Ind. Eng. Chem. Fundamentals 24, 3, 340 (1985).
13. *F. Gothard*, 6th IUPAC Conference on thermodynamics Merseburg G.D.R. 1981, Poster Session Paper 61.
14. *W. E. Milne*, ,,Numerical calculus" — Berkeley 1949.
15. *C. Panaitescu*, Rev. de chimie București, 33, 32, 11 10 (1982).
16. *H. Renon, J. M. Prausnitz*, A.I.Ch. E. J. 14, 135 (1968).
17. *A. E. Weisberger, J. Proskaver*, ,,Organic Solvents" Interscience Publ. Inc. New-York (1955).
18. *J. Dean* ,,Lange's Hand book of Chemistry" Eleven Edition Mc Grow Hill Book Co.
19. *J. Perry* ,,Chemical Engineer's Hand book" New-York Toronto, London, Mc Grow Hill Book Co.

Study of Liquid — Vapour Equilibrium for Binary Azeotropic Systems. Part.I. Amyl Alcohol-Butyl Propionate System

The results of correlation and generalization of available liquid-vapour equilibrium data ebulliometric determinations for the system amyl alcohol — butyl propionate are presented.

Three models, Wilson, Renon — Prausnitz, Gothard for non electrolyte solutions in the date reduction, and a procedure for critical evaluation of the models compared (the maximum likelihood method—Panaitescu) are utilised.

C.Z.: 661.833.544 :534.321.9 : 66.084

OBȚINEREA UNOR CLORURI ÎN CÎMPUL UNDELOR ULTRASONICE

D. NEGOIU, N. POPA, CLAUDIA PANAIT*

În lucrare se obține, în cîmpul undelor ultrasonice, KCl, $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ și $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ din ioduri în prezența tetraclorurii de carbon și a cloroformului. Analiza elementară, determinările termice și de conductibilitate pledează pentru compoziția compușilor separați.

I. Introducere

Într-o serie de lucări s-a indicat că ultrasonoliza soluțiilor de iodură de potasiu, în prezența tetraclorurii de carbon, se realizează cu randamente mai mari [1—6]. Acest efect a fost legat de acțiunea oxidantă a clorului (1), care se formează în cîmpul ultrasonic prin degradarea tetraclorurii de carbon (2) [2, 3, 7]:

$$2\ I^- + Cl_2 \rightarrow I_2 + 2\ Cl^- \qquad (1)$$

$$2\ CCl_4 \rightarrow Cl_2 + C_2Cl_6 \qquad (2)$$

II. Rezultate și discuții

Ultrasonoliza iodurilor metalelor alcaline și alcalino-pămîntoase prezintă o serie de regularități [8].

În lucrarea de față s-a reluat ultrasonoliza iodurilor specificate, în prezență de tetraclorură de carbon, cloroform și clorură de metilen.

Rezultatele indicate în tabelul 1, evidențiază o creștere a cantității de iod cu puterea electrică aplicată piezocuarțului, în condițiile menținerii aceleiași geometrii de amplasare a celulei de reacție, a aceluiași timp de expunere (12 minute) și a aceleiași frecvențe (1 MHz).

Randamentul procesului de ultrasonoliză, în aceste condiții, nu variază semnificativ cu natura cationului și nici a derivatului halogenat. În prezență de tetraclorură de carbon, cloroform și clorură de metilen se observă o uniformizare a randamentelor, însoțită de o importantă creștere a acestora.

Creșterea în aceste condiții, a randamentului acestui proces, se poate explica pe seama acțiunii oxidante mai pronunțate a clorului format în sistem (1, 2), față de procesul respectiv inițiat numai sub acțiunea undelor ultrasonice.

* Prof. dr. doc.; Asistent; Prof. dr., catedra Chimie anorganică și tenologie anorganică.

Tabelul 1

Influența puterii electrice aplicate piezocuarțului asupra procesului de ultrasonoliză a sistemelor $MI-CCl_4(CHCl_3, CH_2Cl_2)-H_2O$ (M = Li, Na, K,Cs) și $MI_2-CCl_4(CHCl_3, CH_2Cl_2)-H_2O$ (M = Ca, Sr, Ba, Cd).

Nr. crt.	Soluția	Putere electr. aplicată (W)	g 10^{-6} I_2, în prezență de 0,5 ml		
			CCl_4	$CHCl_3$	CH_2Cl_2
1.	iodură	352	2888	2834	2792
2.	de	452	5950	5950	5880
3.	litiu	584	9924	9631	9854
4.	iodură	352	2941	2941	2888
5.	de	452	6832	6915	6883
6.	sodiu	584	10462	10924	9924
7.	iodură	352	3117	3221	2792
8.	de	452	7089	7163	7128
9.	potasiu	584	10924	11244	11404
10.	iodură	352	3425	3307	3117
11.	de	452	7298	7154	7204
12.	cesiu	584	11404	11012	11244
13.	iodură	352	2607	2792	2607
14.	de	452	6054	6118	6177
15.	calciu	584	9924	9854	10921
16.	iodură	352	2888	2888	2926
17.	de	452	6414	6554	6483
18.	stronțiu	584	9854	9278	9278
19.	iodură	352	3031	3132	3221
20.	de	452	7061	7089	7163
21.	bariu	584	10462	10350	10512
22.	iodură	352	3031	3221	2926
23.	de	452	5950	5990	5933
24.	cadmiu	584	9854	9714	9924

Ținînd seama de cele indicate și avînd în vedere solubilitatea iodului în derivații halogenați ai metanului, ne-am propus realizarea unui proces de ultrasonoliză totală a iodurilor unor metale, în prezența derivaților halogenați respectivi, cu separarea și identificarea produșilor de ultrasonoliză.

În acest sens, într-o primă etapă s-a urmărit influența volumului derivatului halogenat al metanului asupra acestui proces. Astfel s-a studiat comportarea a 150 cm^3 soluție de iodură de potasiu 10^{-2} n, într-un cîmp ultrasonic de 1 MHz, în prezența unui volum de tetraclorură de carbon ce variază de la 0,033 la 90 cm^3, în aceleași condiții de amplasare a celulei de reacție și excitare a piezocuarțului (2, 1 kV; 278 mA).

Rezultatele indicate de tabelul 2, arată că la 25°C după 12 minute de expunere, cantitatea de iod este maximă pentru un volum de tetraclorură de carbon în jur de 0,9 cm^3 și pentru un volum mai mare de 75 cm^3. Pentru un volum cuprins între 5 și 35 cm^3 cantitatea de iod obținută se reduce practic cu cca 40 %.

Tabelul 2

Efectul volumului de tetraclorură de carbon asupra procesului de ultrasonoliză $KI-CCl_4-H_2O$

Nr. crt.	Volum CCl_4 (ml)	$g \cdot 10^{-6} I^6_2$ sub aer	$g \cdot 10^{-6} I_2$ sub oxigen	$g \cdot 10^{-6} I_2$ sub argon
1.	0,03	6041	5631	6985
2.	0,15	7500	7890	9077
3.	0,30	8404	8763	10498
4.	0,60	9499	10183	11612
5.	0,90	9761	10515	11884
6.	1,50	9500	9819	10933
7.	2	8622	9068	9992
8.	3	8622	8072	9763
9.	5	7605	7033	8291
10.	10	6760	6500	7800
11.	15	5682	6704	7730
12.	20	5912	6200	7104
13.	25	5992	6288	7104
14.	35	6512	7070	7614
15.	45	7443	8016	8404
16.	55	8883	9399	10521
17.	65	10214	11044	12321
18.	70	11189	11678	13302
19.	75	11502	12406	13511
20.	80	11583	12233	13800
21.	85	12008	12321	13800
22.	90	11891	12449	13800

Se constată că sub argon randamentele sînt mai mari decît cele obținute sub oxigen și azot, ceea ce ar putea fi legat de fotogeneza în ultraviolet, a luminescenței ultrasonice sub argon [9].

Un efect asemănător, cu rezultate apropiate de cele anterioare a fost obținut și în prezența cloroformului și clorurii de metilen.

O interpretare a variației randamentului procesului de ultrasonoliză cu volumul de tetraclorură de carbon este destul de dificilă. Presupunem totuși, că minimul constatat pentru un volum, cuprins între 5 și 35 cm^3, ar putea fi datorat efectului perturbator al dispersiei de tetraclorură de carbon asupra propagării undelor ultrasonice. Creșterea randamentelor pentru un volum de tetraclorură de carbon mai mare de 235 cm^3, cu atingerea unui maxim la un volum mai mare de 75 cm^3, poate fi pusă în legătură cu constatarea, că în aceste condiții, începe formarea și, pe măsura creșterii volumului de tetraclorură de carbon, stabilizarea unei interfețe unice între cele două faze, cu reducerea pronunțată a bulelor de tetraclorură de carbon, în faza apoasă.

Deși suprafața de contact între cele două faze este mai mică în cazul acestei interfețe unice, decît în cazul dispersiei tetraclorurii de carbon randamentul procesului de ultrasonoliză este mai mare și în creștere, cu cît această interfață devine mai stabilă. Această comportare ar putea fi în legătură, cu rolul pe care îl au în acest proces, condițiile de propagare a undelor ultrasonice, comparativ cu dimensiunile suprafeței de contact dintre cele două faze.

Determinînd viteza de propagare a undelor ultrasonice în tetraclorură de carbon (930 ms^{-1} la 25°C), cloroform (995 ms^{-1} la 25°C), clorură de metilen (1082 ms^{-1} la 25°C), lichid de cuplaj (1961 ms^{-1} la 28°C) și în soluția de iodură de potasiu 10^{-2} n (1511 ms^{-1} la 25°C), s-a constatat că acest parametru prezintă o valoare mai mică pentru derivații halogenați ai metanului și mai mare pentru lichidul de cuplaj și soluția de iodură.

Această constatare ne face să presupunem că, volumul derivatului halogenat al metanului, delimitat de cavitatea concavă a ferestrei acustice și de interfața sa cu soluția apoasă, poate să îndeplinească rolul unei lentile acustice plan-concavă. Astfel se poate admite că în urma devierii undelor incidente, se realizează o concentrare a energiei acustice într-un focar, care se află de aceeași parte a centrului de curbură, deci, practic în soluția supusă ultrasonolizei. Focalizarea fasciculului ultrasonic ar putea explica de asemenea, randamentele crescute ale acestui proces, realizat în prezența unui volum de tetraclorură de carbon mai mare de 75 cm^3.

În sensul celor propuse s-a urmărit realizarea procesului de ultrasonoliză totală, pentru soluțiile 10^{-2} n de iodură de potasiu, diiodură de calciu, diiodură de bariu și diiodură de cadmiu, în prezență de tetraclorură de carbon sau cloroform. Astfel, după fiecare 12 minute de expunere iodul rezultat, se extrage în derivatul halogenat al metanului, iar soluția rămasă se expune în continuare în aceleași condiții, undelor ultrasonice pînă nu se mai formează iod în sistem. Alegerea acestui moment, ca punct final al procesului de ultrasonoliză, este în concordanță cu faptul că dozînd iodul extras, se regăsește practic în toate cazurile, cantitatea de iod existentă inițial în soluție.

Intervalul de timp în care se finalizează procesul de ultrasonoliză s-a găsit a fi mai mic sub argon decît sub oxigen. Este de presupus în acest sens, că acțiunea oxidantă directă a oxigenului nu are un rol semnificativ în comparație cu cea a procesului post cavitațional ce inițiază acest proces de oxidare în prezența derivaților halogenați ai metanului.

Durata mai scurtă a procesului de ultrasonoliză la frecvența undelor ultrasonice de 0,5 MHz poate fi pusă pe seama efectului mai pronunțat al acestor unde la frecvența respectivă [10].

După extragerea totală a iodului, din soluțiile finale prin evaporare se separă produșii rezultați.

Comparînd rezultatele obținute la analiza elementară a substanțelor formate la ultrasonoliza totală a sistemelor indicate (tabelele 3, 4, 5 și 6) cu datele corespunzătoare compoziției teoretice a clorurilor metalelor respective, rezultă că în final, din soluție se separă :

— KCl (cu compoziția teoretică : K % = 52,31 ; Cl % = 47,55)

— $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (cu compoziția teoretică : Ba % = 56,22 ; Cl % = 29,02 H_2O% = 14,75)

— $CaCl_2 \cdot 6H_2O$ (cu compoziția teoretică : Ca % = 18,30 ; Cl % = 32,38 H_2O % = 49,32)

— $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$ (cu compoziția teoretică : Cd % = 49,23 ; Cl % = 31,05 H_2O = 19,70)

O confirmare a formării, în acest proces de ultrasonoliză, a clorurilor respective rezultă și din măsurătorile de conductibilitate și de analiză termică.

Conductivitatea echivalentă limită la 25°C a compușilor separați s-a constatat că prezintă o valoare (tabelele 3, 4 și 5) ce corespunde sumei conductivității ionice limită la această temperatură pentru ionii respectivi ($\Lambda_{K+} = 73{,}51\ \Omega^{-1}\ cm^2$; $\Lambda_{1/2Ba^{2+}} = 63{,}64\ \Omega^{-1}\ cm^2$; $\Lambda_{1/2Ca^{2+}} = 59{,}50\ \Omega^{-1}\ cm^2$; $\Lambda_{Cl-} = 76{,}34\ \Omega^{-1}\ cm^2$).

Tabelul 3

Ultrasonoliza totală a sistemelor $KI-CCl_4-H_2O$, $KI-CHCl_3-H_2O$

Nr. crt.	Faza gazoasă din soluție	comp. halog./volum (ml)	Frecvența us. (MHz)	Timp exp. (min.)	I_2 extr. (g)	Substanța separată		
						compoziție		Λ_∞ $\Omega^{-1}cm^2$
						K %	Cl %	
1	argon	CCl_4/0,60	1	264	0,1889	51,20	47,68	149,90
2		CCl_4/75	1	252	0,1896	50,90	47,94	149,80
3		$CHCl_3$/0,60	1	264	0,1890	52,08	47,11	149,65
4		$CHCl_3$/75	1	240	0,1897	51,75	47,68	149,80
5	oxigen	CCl_4/0,60	1	288	0,1891	51,16	48,21	149,75
6		CCl_4/75	1	264	0,1898	50,30	48,11	149,60
7		$CHCl_4$/0,60	1	288	0,1895	52,10	47,98	149,70
8		$CHCl_3$/75	1	252	0,1885	51,90	46,39	149,80
9	argon	CCl_4/0,60	0,5	180	0,1888	51,20	48,06	150,00
10		CCl_4/75	0,5	168	0,1894	52,39	46,97	149,85
11		$CHCl_3$/0,60	0,5	180	0,1898	50,62	48,90	149,80
12		$CHCl_3$/75	0,5	168	0,1892	52,20	49,98	149,90
13	oxigen	CCl_4/0,60	0,5	192	0,1897	51,50	47,88	
14		CCl_4/75	0,5	180	0,1892	53,15	47,09	
15		$CHCl_3$/0,60	0,5	204	0,1894	52,25	47,11	
16		$CHCl_3$/75	0,5	180	0,1903	51,75	47,63	

Tabelul 4

Ultrasonoliza totală a sistemelor $BaI_2-CCl_4-H_2O$, $BaI_2-CHCl_3-H_2O$.

Nr. crt.	Faza gazoasă din soluție	Comp. halog./volum (ml)	Frecvența us. (MHz)	Timp exp. min.	I_2 extr. (g)	Substanța separată			
						compoziție			Λ_∞ $\Omega^{-1}cm^2$
						Ba %	Cl %	H_2O %	
1	argon	CCl_4/75	1	240	0,1887	55,81	29,23	14,79	140,00
2		$CHCl_3$/75	1	228	0,1890	55,32	28,77	14,03	139,90
3	oxigen	CCl_4/75	1	252	0,1897	56,41	28,83	14,25	140,05
4		$CHCl_3$/75	1	252	0,1889	55,93	29,14	14,88	139,95
5	argon	CCl_4/75	0,5	180	0,1890	55,57	28,66	14,70	140,05
6		$CHCl_3$/75	0,5	192	0,1890	54,88	28,91	14,58	139,80
7	oxigen	CCl_4/75	0,5	192	0,1899	55,17	29,45	14,23	140,00
8		$CHCl_3$/75	0,5	192	0,1890	56,53	28,96	14,48	139,85

Tabelul 5

Ultrasonoliza totală a sistemelor $CaI_2-CCl_4-H_2O$, $CaI_2-CHCl_3-H_2O$.

Nr. crt.	Faza gazoasă din soluție	Comp. halog. / volum (ml)	Frecvență us. (MHz)	Timp exp. min.	I_2 extr. (g)	Substanța separată			
						compoziție			Λ_∞ $\Omega^{-1}cm^2$
						Ca %	Cl %	H_2O %	
1	argon	CCl_4/75	1	228	0,1890	17,91	32,51	48,55	135,80
2		$CHCl_3$/75	1	228	0,1888	17,86	32,73	49,60	135,70
3	argon	CCl_4/75	0,5	180	0,1892	18,44	31,95	49,15	135,85
4		$CHCl_3$/75	0,5	168	0,1895	18,67	32,64	49,40	135,85
5	aer	CCl_4/75	1	240	0,1895	18,28	32,14	49,88	135,85
6		$CHCl_3$/75	1	240	0,1891	17,83	32,44	48,39	135,90

Tabelul 6

Ultrasonoliza totală a sistemelor $CdI_2-CCl_4-H_2O$, $CdI_2-CHCl_3-H_2O$.

Nr. crt.	Faza gazoasă din soluție	Comp. halog. / volum (ml)	Frecvență us. (MHz)	Timp exp. min.	I_2 extr. (g)	Substanța separată compoziție		
						Cd %	Cl %	H_2O %
1	argon	CCl_4/75	1	252	0,1890	48,75	31,48	19,60
2		$CHCl_3$/75	1	252	0,1884	490,5	30,91	20,01

Curbele DTA și TG corespunzătoare analizei termice a compusului separat la ultrasonoliza totală a sistemelor KI — $CCl_4(CHCl_3)$ — H_2O prezintă în toate cazurile forma indicată de figura 1. Minimul curbei D este corespunzător punctului de topire a clorurii de potasiu.

Analiza termică efectuată pentru compusul separat la ultrasonoliza totală a sistemelor $BaI_2-CCl_4(CHCl_3)-H_2O$, prezintă în toate cazurile forma indicată de figura 2.

Minimele 1 și 2 ale curbei DTA corespund unei pierderi de masă indicată de curba TG la 14,7 % ceea ce corespund pierderii a două molecule de apă din dihidratul diclorurii de bariu. Minimul 3 al curbei DTA se poate atribui tansformării formei monoclinice într-o modificație care se topește așa cum indică minimul 4 la 960°C, temperatură corespunzătoare punctului de topire al diclorurii de bariu.

Analiza termică a substanțelor separate la ultrasonoliza totală a sistemelor CaI_2 — $CCl_4(CHCl_3)$ — H_2O ne indică faptul că substanța pierde practic 50 % din masă ceea ce corespunde pierderii a șase molecule de apă din hexahidratul diclorurii de calciu. Minimul curbei DTA de la 780°C este corespunzător punctului de topire al diclorurii de calciu.

Analiza termică a compusului separat la ultrasonoliza totală a sistemelor CdI_2 — CCl_4 $(CHCl_3)$ — H_2O ne indică faptul că substanța pierde practic 20 % din masa sa ceea ce corespunde pierderii a 2,5 molecule de apă din $CdCl_2 \cdot 2{,}5H_2O$. Minimul curbei DTA de la 500°C este corespunzător punctului de topire al diclorurii de cadmiu.

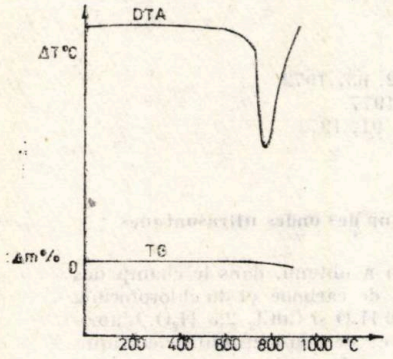


Fig. 1 — Analiza termică a compusului rezultat la ultrasonoliza sistemelor KI—CCl_4—H_2O, KI—$CHCl_3$—H_2O

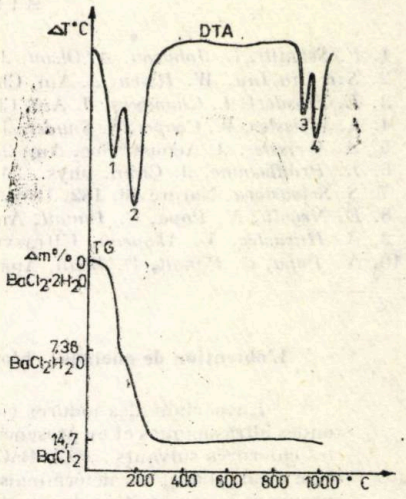


Fig. 2 — Analiza termică a compusului rezultat la ultrasonoliza sistemelor BaI_2—CCl_4—H_2O, BaI_2—$CHCl_3$—H_2O

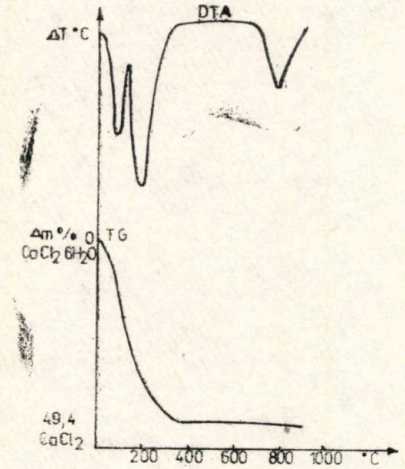


Fig. 3 — Analiza termică a compusului rezultat la ultrasonoliza sistemelor CaI_2—CCl_4—H_2O, CaI_2—$CHCl_3$—H_2O

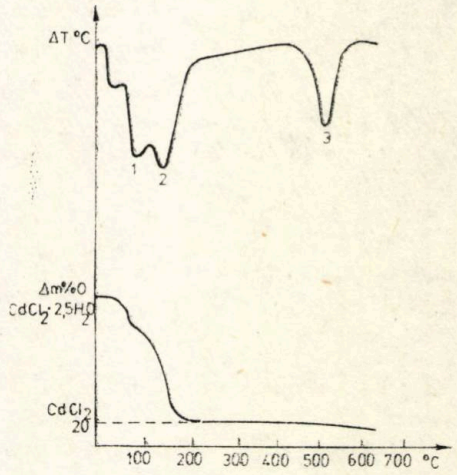


Fig. 4 — Analiza termică a compusului rezultat la ultrasonoliza sistemelor CdI_2—CCl_4—H_2O, CdI_2—$CHCl_3$—H_2O

2. Dozarea produșilor rezultați

— Determinarea iodului s-a făcut cu tiosulfat de sodiu 10^{-2} n iar a clorului atît prin titrare potențiometrică cît și prin metoda gravimetrică.

— Determinarea bariului s-a făcut sub formă de sulfat de bariu, a calciului, prin metoda manganometrică indirectă, a cadmiului, polarografic și sub formă de fosfat de cadmiu și amoniu, iar a potasiului flamfotometric.

BIBLIOGRAFIE

1. *F. Schmitt, C. Johnson, A. Olson*, J. Am. Chem. Soc. 51, 370, 1929.
2. *Szu Ciu Liu, W. Hsien*, J. Am. Chem. Soc. 56, 1005, 1934.
3. *E. Flasdorf, L. Chambers*, J. Am. Chem. Soc. 58, 1069, 1936.
4. *A. Weissler, W. Cooper, S. Snyder*, J. Am. Chem. Soc., 72, 1769, 1950.
5. *A. Weissler*, J. Acoust. Soc. Am. 25, 651, 1953.
6. *R. Prudhomme*, J. Chim. phys., 54, 332, 1957.
7. *S. Srivastova*, Nature 46, 182, 1958.
8. *D. Negoiu, N. Popa, C. Panait*, Anal. Univ. Buc. 22, 63, 1972.
9. *A. Huravlev, V. Akopean*, Ultrazvucovoe svecenie 1977.
10. *N. Popa, C. Panait, D. Bellu*, Anal. Univ. Buc. 22, 91, 1973.

L'obtention de quelques chlorures dans le champ des ondes ultrasoniques

En partant des iodures correspondents, on a obtenu, dans le champ des ondes ultrasoniques et en presence du tetrachlorure de carbone et du chloroforme, les chlorures suivants : KCl, $BaCl_2 \cdot 2\ H_2O$, $CaCl_2 \cdot 6\ H_2O$ şi $CdCl_2 \cdot 2{,}5\ H_2O$. L'analyse élémentaire, les détérminaisons thermiques et de conductibilité élèctrique prouvent la composition des produits obtenus.

C.Z. : 546.77 :661.877.66.095.7

STUDIUL DESCOMPUNERII TERMICE A UNOR COMBINAȚII COMPLEXE ALE MOLIBDENULUI (VI) CONȚINÎND BISMUT

MARIA BREZEANU, OLIMPIA ZDRAFCU-MICU*

În această lucrare se prezintă rezultatele în studiul comportării termice a unor combinații polinucleare ale Mo (VI) conținînd bismut, generatoare de oxizi micști.

Oxizii micști obținuți prin calcinare la 500°C, au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre de absorbție IR și de difracție cu raze X.

Dintre combinațiile molibdenului mult studiate în ultima vreme, un loc important îl ocupă compușii oxidici.

Molibdenul (VI) sub formă de MoO_3 formează oxizi micști cu oxizii multor metale, atît cu cele de tip s, p, respectiv alcaline și alcalino-pămîntoase cît și cu cele tranziționale (Fe, Co, Ni, V, Ti, lantanoide).

Interesul deosebit pentru aceste sisteme se datorește în special importanței lor din punct de vedere aplicativ; oxizii micști pe bază de MoO_3 reprezintă sistemele cele mai active în procesele de cataliză eterogenă.

Deși există un cuantum mare de date experimentale și de studii teoretice asupra acestor sisteme (metode de obținere, proprietăți fizice și chimice, structură cristalină, activitate catalitică), totuși se cunoaște încă puțin despre natura „coprecipitatelor" care printr-un tratament termic adecvat conduc la oxizii micști corespunzători (1—7).

În majoritatea cazurilor aceste „coprecipitate" sînt molibdați sau polimolibdați ai diferitelor metale.

În unele cazuri însă, se poate admite că la anumite rapoarte Mo^{+6}/Me^{+n} pot să se formeze combinații complexe heteropolinucleare ale Mo(VI) cu diferiți liganzi (agenți de precipitare cum ar fi : NH_3, OH^-, baze organice), care printr-un tratament termic controlat să conducă la sistemele respective.

Cunoașterea compoziției și în general a naturii acestor compuși are o importanță deosebită în aprecierea compoziției și a unor proprietăți fundamentale ale oxizilor micști.

Plecînd de la aceste considerente, au fost studiate sistemele Na_2MoO_4 : $Bi(NO_3)_3$: Bază, unde baza : NH_3, py (8,9) urmărind obținerea și caracterizarea speciilor care se formează și domeniul lor de stabilitate în funcție de o serie de parametri.

* Prof. dr. docent ; Asist. dr., catedra Chimie anorganică

Conducînd sinteza în condiţii bine definite în ceea ce priveşte raportul molar Mo :Bi, pH-ul mediului de reacţie şi natura bazei au fost obţinute următoarele tipuri generale de combinaţii :

$M^I[MoO_3(OH)\cdot nBiONO_3] \times H_2O$ unde x = 1, 2, 4, 6 ;

X = 2, 4, $M^I = NH_4^+$, pyH^+ şi respectiv $(NH_4)_2[MoO_4\cdot nBiONO_3]\cdot 2H_2O$

(n = 2, 4, 6).

Pentru obţinerea unor date suplimentare privind stabilitatea termică a combinaţiilor şi a produşilor obţinuţi prin descompunerea termică, în această lucrare sînt prezentate rezultatele obţinute prin analiza termică asupra unora din combinaţiile studiate.

Rezultate şi discuţii

În tabelul 1 sînt prezentate datele analizei termice pentru combinaţiile de tipul $M^I[MoO_3(OH)\cdot nBiONO_3] \times H_2O$ unde $n = 2, 4$, X = 2, 4, $M^I = NH_4^+$, pyH^+, respectiv pentru $(NH_4)_2[MoO_4\cdot 2BiONO_3]\cdot 2H_2O$.

Tabelul 1

Rezultatele analizei termogravimetrice

	Domeniu de temperatură (°C)	Pierderi în greutate practic %		Pierderi în greutate % teoretic	
	DTA	pierderi %	rezidiu	pierderi	rezidii
$(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]4H_2O$	160, 220, 300 695, 760, 820, 945	27.66	72.34	26.19	73.81 MoO_3 Bi_2O_3
$(NH_4)_2[MoO_4\cdot 2BiONO_3]\cdot 2$ $_2O$	140, 300, 459, 665 810, 895	24.14	75.87	24.31	75.69 MoO_3 — Bi_2O_3
$(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3\cdot 4H_2O$	145, 240, 295 440, 650, 710, 765 780, 965	30.80	69.20	23.09	76.91 MoO_3 $2Bi_2O_3$
(pyH) [MoO (OH)ç2BiONO]ç ç2H O	145, 230, 275, 320 658, 820, 900	28.59	71.41	28.31	MoO Bi O

Examinarea termogramelor acestor combinaţii (fig. 1—4) şi a datelor din tabelul 1, relevă că în general descompunerea termică are loc în principal în trei etape însoţite de pierdere în greutate şi o ultimă etapă în care au loc fie transformări polimorfe, fie reacţii în topitură a diverselor tipuri de oxizi care apar, fără modificare în greutate.

Descompunerea termică începe la temperaturi relativ joase (cca 100°C) printr-o reacţie endotermă pusă în evidenţă pe curba DTA printr-un endoefect la circa 140—160°C ; pierderea în greutate înregistrată pe curba TG corespunde eliminării parţiale a apei de reţea.

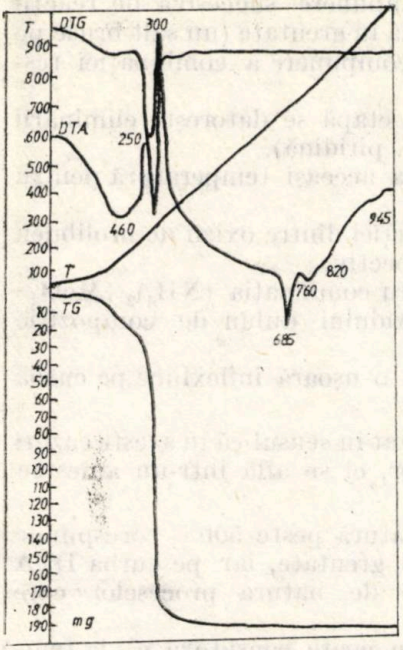


Fig. 1 — Derivatograma combinației : $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]\cdot 4H_2O$

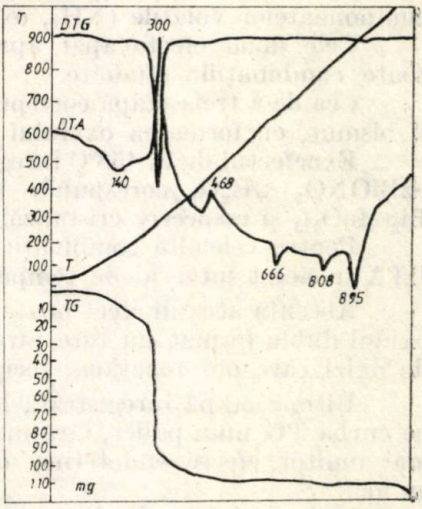


Fig. 2 — Derivatograma combinației : $(NH_4)_2[MoO_4\cdot BiONO_3]\cdot 2H_2O$

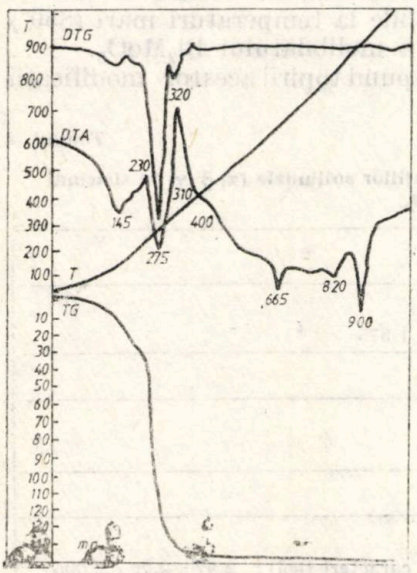


Fig. 3 — Derivatograma combinației : (pyH) $[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]\cdot 2H_2O$

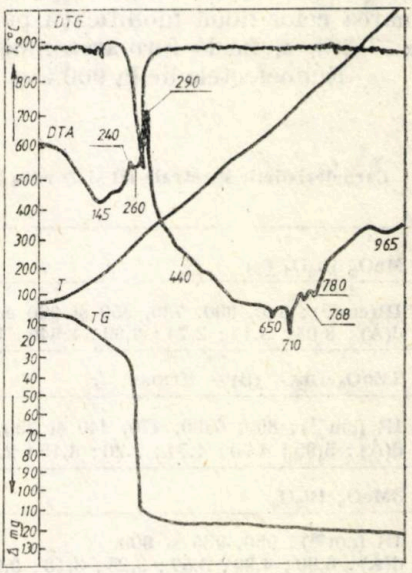


Fig. 4 — Derivatograma combinației : $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 4BiONO_3]\cdot 4H_2O$

A doua etapă, se prezintă ca o suprapunere succesivă de reacții endo și exoterme însoțite de o pierdere rapidă în greutate (un salt brusc pe curba TG și corespunde procesului de descompunere a combinației respective.

Pierderea mare în greutate în această etapă se datorește eliminării componentelor volatile (NH_3, oxizi de azot, piridină).

Cele două efecte apar aproximativ la aceeași temperatură pentru toate combinațiile studiate.

Cea de a treia etapă corespunde interacției dintre oxizii de molibden și bismut, cu formarea oxidului dublu respectiv.

Exoefectul de la 458°C înregistrat pentru combinația $(NH_4)_2[MoO_2 \cdot 2BiONO_3] \cdot 2H_2O$, corespunde formării oxidului dublu de compoziție $Bi_2(MoO_4)_3$ și respectiv cristalizării sale.

Pentru celelalte combinații se observă o ușoară inflexiune pe curba DTA în acest interval de temperatură.

Absența acestui efect poate fi interpretat în sensul că în aceste cazuri oxidul dublu format nu este produsul major, ci se află într-un amestec de oxizi care pot reacționa reciproc [10].

Ultima etapă înregistrată la o temperatură peste 500°C corespunde pe curba TG unui palier, fără modificare în greutate, iar pe curba DTA mai multor efecte endoterme determinate de natura proceselor care au loc.

Pe baza datelor din literatură [11, 12] se poate considera că la temperaturi mai mari de 500° are loc interacția molibdatului de bismut inițial format cu Bi_2O_3, cînd se formează un amestec de $Bi_2(MoO_4)_3$ și $Bi_2Mo_2O_4$ (puțin stabil).

Endoefectele de la 650 și 670°C pot fi atribuite topirii acestor oxizi micști. În topitură interacția dintre oxizi continuă conducînd fie la formarea celor două modificații polimorfe stabile la temperaturi mari (850°) $\alpha \rightleftarrows \delta + \varepsilon$, fie la formarea modificației γ a molibdatului Bi_2MoO_6.

Endoefectele de la 900°C și 960°C corespund topirii acestor modificații

Tabelul 2

Caracteristicile spectrale IR și de raze X ale modificațiilor polimorfe (α, β, γ) în sistemul $MoO_3 - Bi_2O_3$

$MoO_3 \cdot Bi_2O_3$ (γ)
IR(cm^{-1}); 840, 800, 730, 550 și 360 cm^{-1} d(Å): 8.04; 3,15; 2.74; 2,69; 1,940; 1,926; 1,630; 1,575
$2MoO_3 \cdot Bi_2O_3$ (β) — Erman
IR (cm^{-1}); 890, 6800, 470, 440 și 350 cm^{-1} d(Å): 5,95; 4.90; 4.74; 3.20; 3,15; 2,80; 2,70
$3MoO_3 \cdot Bi_2O_3$
IR (cm^{-1}): 950, 935 și 900 d(Å): 6,90; 4.89; 3,57; 3,25; 3,18; 3,05 (cea mai caracteristică); 2,87; 2.79; 2,005; 1,915; 1,690

Pentru combinațiile $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 4BiONO_3]\cdot 4H_2O$ și respectiv $pyH[MoO_3(OH)\cdot 4BiONO_3]\cdot 2H_2O$, cu un conținut mai mare de bismut, procesele care au loc la încălzire sînt mai complicate.

Din examinarea termogramelor și a datelor din tabel rezultă că în urma descompunerii termice a acestor combinații, apare o cantitate de oxid de bismut liber care suferă o serie de transformări polimorfe în intervalul de temperatură 700—800°C însoțite de o serie de efecte endoterme.

Pentru a obține date suplimentare referitoare la compoziția chimică a rezidiilor obținute la descompunerea termică a unora din combinațiile studiate, acestea au fost caracterizate prin analiza chimică elementară, spectre IR și de raze X.

Datele analizei chimice efectuate pe rezidiile obținute prin calcinarea combinațiilor studiate la 500°C, au condus la concluzia că în general oxizii obținuți conțin cele două componente, molibdenul respectiv bismutul în același raport ca cel al combinației de la care se pleacă.

Literatura de specialitate arată că în sistemul $MoO_3 - Bi_2O_3$ pot exista trei modificații bine definite din punct de vedere al stablității termice, cu prezența benzii de absorbție în IR și de raze X caracteristice, și anume: $MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (γ); $2MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (β — faza Erman); $3MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (α) (tabelul 2).

Pe baza acestor date s-a stabilit tipul de molibdat de bismut care se formează, funcție de temperatura de calcinare ca și influența temperaturii asupra naturii rezidiului obținut.

În tabelul 3 sînt prezentate datele spectrale IR ale rezidiilor obținute prin încălzirea unora din combinațiile studiate la 520°C (fig. 5a, b, c,d).

Din examinarea datelor cuprinse în tabel reiese că rezidiile obținute constau dintr-un amestec de două modificații respectiv β și γ, din care una este specia majoră, iar cealaltă apare sub formă de urme.

Prezența în spectrul IR al rezidiului rezultat din combinația $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3]\cdot 2H_2O$ a unor benzi de absorbție la 905, 930 și

Tabelul 3

Datele spectrale IR ale rezidiilor obținute la 500° C

Combinația	cm^{-1}	Atribuiri
$NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]\cdot 4H_2O$	420, 465, 525—580 720, 840, 880	MoO_3, $Bi_2O_3(\gamma)$ $2oo_3\cdot\cdot Bi_2O_3(\beta)$ urme
$(NH_4)_2[MoO_4\cdot 2BiONO_3]\cdot 2H_2O$	470, 500, 530, 720 820, 880, 900	$MoO_3\cdot Bi_2O_3(\gamma)$ $2MoO_3\cdot Bi_2O_3(\beta)$ urme
$(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3]\cdot 4H_2O$	445, 475, 750—500 650, 720, 840, 905 940, 960	$2MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (β) $MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (γ) urme $2MoO_3\cdot Bi_2O_3$ (α) urme
$(NH_4)_2[MoO_4\cdot BiONO_3]\cdot 2\ H_2O$	420, 480, 525, 560 430, 800, 830, 880, 900	$2MoO_3\cdot Bi_2O_3(\beta)$ $MoO_3\cdot Bi_2O_3(\gamma)$ urme

960 cm^{-1} indică existența în rezidiul respectiv a unor urme de molibdat $Bi_2Mo_3O_{12}\alpha(\alpha)$.

Aceste rezultate au fost confirmate și completate de datele obținute prin difracție cu raze X.

Valorile parametrilor structurali (d, A) sînt prezentate în tabelul 4. Compararea valorilor roentgenografice înscrise în tabelul 2 cu datele din literatură [1, 4, 6] au condus la următoarele concluzii:

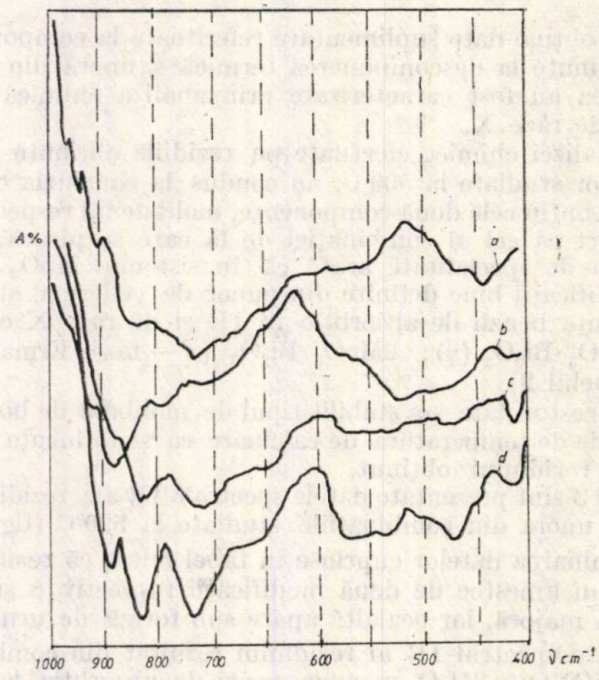


Fig. 5 — Spectrele IR ale rezidiilor obținute la 500°C pentru combinațiile:

a) $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3]\cdot 4H_2O$

b) $(NH_4)_2[MoO_4\cdot BiONO_3]\cdot 2H_2O$

c) $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]\cdot 4H_2O$

d) $(NH_4)_2[MoO_4\cdot 2BiONO_3]\cdot 2H_2O$

— pentru combinațiile cu un raport molar Mo :Bi de 1 : 2 (probele 1 și 2), spectrele oxizilor conțin benzile caracteristice molibdatului Bi_2MoO_6 (γ) (d = 3,15; 2,74; 2,67; 1,940; 1,653) ca specie majoră; de asemenea în spectru apar și benzi caracteristice molibdatului $Bi_2Mo_2O_9$ (β) (d(Å) 2,80; 2,70; 1,681; 1,632); cu preponderență în rezidiul combinației $(NH_4)[MoO_3(OH)\cdot 2BiINO_3]\cdot 4H_2O$

— spectrele oxizilor obținuți din combinațiile cu un raport molar Mo :Bi de 1 :1 (probele 3 și 4) sînt foarte asemănătoare și conțin în principal benzile caracteristice molibdatului $Bi_2Mo_2O_9$ (β) (d(Å) 4,74; 3,15; 1,975; 1,940; 1,681; 1,682; 1,591).

De remrcat prezența în spectrele acestor oxizi a unei benzi foarte întinse (d = 3,186) care poate fi atribuită molibdatului $Bi_2Mo_3O_{12}$ (α) deși banda cea mai caracteristică acestuia lipsește (d = 3.05).

Tabelul 4

Valorile roentgenografice caracteristice reziduilor obținute la 500°C

Proba 1*		Proba 2*		Proba 3*		Proba 4*	
d(A)	I%	d(A)	I%	d(A)	I%	d(A)	I%
4,860	1	8,10	20	8,13	13	8,10	12
3,15	100	6,04	5	6,65	10	6,64	12
3,04	20	5,66	7	5,90	9	5,92	7
2,85	10	3,15	100	5,20	6	2,20	6
2,77	14	2,94	13	4,91	13	4,91	13
2,74	9	2,90	9	4,74	12	4,75	7
2,67	16	2,76	23	3,76	9	3,76	7
2,47	9	2,74	25	3,186	100	3,186	100
1,983	1	2,70	20	3,151	86	3,151	76
1,935	27	2,65	10	2,79	35	2,79	33
1,875	62	2,47	8	2,74	22	2,75	28
1,654	14	2,06	5	2,70	34	2,72	33
1,681	72	1,943	10	1,985	10	1,975	12
		1,926	15	1,940	35	1,941	32
		1,920	7	1,918	27	1,681	22
		1,653	21	1,681	24	1,643	17
				1,647	17		
		1,632	16	1,635	17	1,632	15
				1,595	7	1,591	8
				1,572	8	1,575	7

* proba 1 — rezidiul combinației $(NH_4)\,[MoO_3(OH)\cdot 2BiONO_3]\cdot 4H_2O$
proba 2 — rezidiul combinației $(NH_4)_2[MoO_4(2BiONO_3]\cdot 2H_2O$
proba 3 — rezidiul combinației $(NH_4)\,[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3]\cdot 4H_2O$
proba 4 — rezidiul combinației $(NH_4)_2\,[MoO_4\cdot BiONO_3]\cdot 2H_2O$

Corelînd datele spectrale IR cu cele analoage de difracție a razelor X desprindem următoarea concluzie :

— prin calcinarea combinațiilor studiate la 500°C se obțin rezidii care conțin specia oxidică majoră corespunzătoare (cu același raport molar Mo :Bi) și urme din alte specii care se pot forma prin reacții în fază solidă în timpul calcinării.

De exemplu prin calcinarea la 500°C a combinației $(NH_4)\,[MoO_3(OH)\cdot BiONO_3]\cdot 4H_2O$ se obține oxidul dublu $Bi_2Mo_2O_9$ (β) ca produs major și urme de faze oxidice α și γ.

Corelînd rezultatele obținute în studiul comportării termice cu condițiile de sinteză ale combinațiilor inițiale respectiv cu compoziția acestora, se poate aprecia că rezultatele cele mai bune s-au obținut pentru combinațiile cu un raport molar Mo : Bi de 1 :2 indiferent de pH-ul la care au fost izolate.

Partea experimentală

Sinteza combinațiilor studiate a fost efectuată conform datelor prezentate în lucrările anterioare [8,9].

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a realizat la un derivatograf Paulik-Paulik Erdey, cu înregistrarea simultană a curbelor T, TG, GTD și ATD.

Domeniul de temperatură folosit a fost 20—1000°C.

Curbele au fost înregistrate în aer cu viteza de încălzire de 10°/minut, iar proba standard folosită a fost Al_2O_3.

— Spectrele IR pe rezidiile obținute la încălzirea combinațiilor la 500°C au fost înregistrate cu un spectrofotometru Zeiss-Jena UR-20 pe domeniul 400—1000 cm^{-1} folosindu-se tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

— Determinările de difracție a razelor X au fost efectuate cu un aparat T.U.R. M-62 echipat cu un defractometru H-ZG-3 cu un sistem electronic de înregistrare.

Concluzii

Oxizii micști, obținuți în sistemul MoO_3 — Bi_2O_3, sînt specii oxidice bine definite, cu o compoziție Mo :Bi în strînsă corelație cu raportul molar Mo/Bi ; s-au obținut la temperaturi relativ joase, ușor de controlat termic.

Rezultatele obținute în caracterizarea acestui sistem oxidic, certifică folosirea combinațiilor complexe polinucleare drept generatori de oxizi micști, cu largi aplicații practice.

BIBLIOGRAFIE

1. *Ph. H. Batist, J. F. H. Baumens, G. C. Schmit*, J. Cat. 25—1 (1972).
2. *Ph. H. Batist, G. C. Schmit*, J. Cat. 12—45 (1968).
3. *F. Trifiro, N. Naser, K. D. Scarle*, J. Cat. 25—12 (1972).
4. *B. Grzylowska, J. Haber, J. Komarek*, J. Cat. 25—25 (1972).
5. *L Ya Erman, F. L. Galperin, K. Kolechin*, Zh. Neorg. Khim, 9, 2174 (1964).
6. *K. Aykan*, J. Cat. 12—281 (1968).
7. *Pc. H. Mitchell, F. Trifiro*, J. Chem. Soc. (A) 3183 (1973).
8. *O. Zdrafcu, M. Brezeanu*, Bul. Inst. Polit. Buc. Seria Chimie-Metalurgie, Tom. XLII—4, 39 (1980).
9. *O. Zdrafcu, M. Brezeanu*, Bul. Inst. Polit. Buc. Seria Chimie—Met. Tom. XLII—2—27 (1981).
10. *C. Gh. Macarovici, D. Macarovici*, Chimia oxizilor dubli și utilizările lor, Ed. Acad. RSR-100 (1975)
11. *Tg. Alhazov, V. M. Miteeva, S. H. Teizulaeva, M. S. Belenseckii*, Zh. Neorg. Khim. 16—1708 (1971)
12. *R. Khluller, J. P. Badand*, Bull. Soc. Chim. Fr. (A) 3434 (1970).

Thermal Behaviour of Some Mo(VI) Polynuclear Complex Compounds with Bismuth

This work had been presented the results obtained in the study of thermal behaviour of some Mo(VI) polynuclear complex compounds with bismuth, generating mixed oxides.

Mixed oxides obtained by calcination at 500°C has been characterized by elemental chemical analysis, vibrational and X-ray spectra.

C.Z.: 678.769

UTILIZAREA REACTIVULUI SOLOCROM VIOLET RS PENTRU DETERMINAREA SPECTROFOTOMETRICĂ A UNOR POLIMERI

VASILICA CROITORU, FLAVIA-GEORGETA CIOCODEI *

S-au studiat parametrii operaționali și a fost instituită o metodă spectrofotometrică pentru determinarea unor polimeri de tip vinilacetat-anhidridă maleică și de tip poli(dialilamoniu) utilizînd ca reactiv Solocrom Violet RS.

În prezenta lucrare se studiază posibilitatea de aplicare a reactivului organic Solocrom Violet RS pentru determinarea spectrofotometrică a unor polimeri de tip vinilacetat-anhidridă maleică și de tip poli(dialilamoniu).

Literatura de specialitate prezintă mai multe studii realizate prin metode optice, privind stabilirea structurii polimerilor din care citãm lucrările relativ recente [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7].

Nu sînt indicate în literatură metode spectrofotometrice în U.V. și vizibil pentru determinarea polimerilor mai sus amintiți.

Partea experimentală

Polimerii vinilacetat-anhidridă maleică și poli(dialilamoniu) reacționează cu reactivul Solocrom Violet RS, obținîndu-se produși colorați diferit de culoarea reactivului. S-au studiat factorii care influențează echilibrele de reacție și, apoi, s-a stabilit o metodă optică pentru dozarea acestor polimeri.

Reactivi:

Soluții de polimeri 0,10%;
Soluție reactiv 0,10%;
Soluții diluate de acid clorhidric și de hidroxid de sodiu.

Aparatură:

Spectrofotometru SPECORD U.V.-vizibil Carl Zeiss Jena;
Spectrofotometru VSU 2 Carl Zeiss Jena;
pH-metru MV 84 Clamann et comp.-Grahnert Dresden.

Din cercetarea spectrului de absorbanță în vizibil a produșilor poli-

* Prof. dr.; Chimist, catedra Chimie analitică

mer-reactiv s-a tras concluzia că toţi polimerii de tip vinilacetat-anhidridă maleică (VAMA) prezintă o comportare spectrală similară, face excepţie polimerul cu numărul 32. În graficele din figura 1 sînt prezentate curbele de absorbanţă pentru polimerii VAMA cu numerele 32 şi 10.

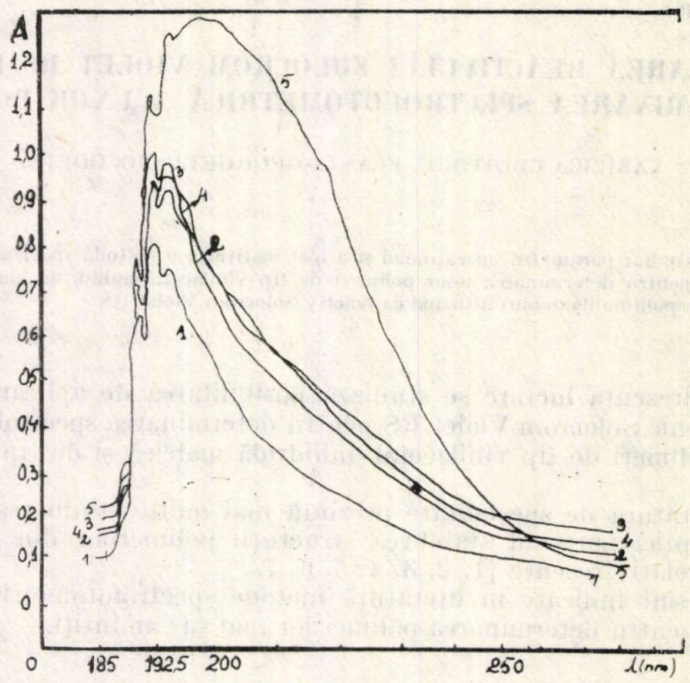


Fig. 1 — Variaţia absorbanţei cu lungimea de undă

1. Produs vinilacetat-anhidridă maleică 32 — Solocrom Violet RS, faţă de reactiv
2. Produs vinilacetat-anhidridă maleică 32 — Solocrom Violet RS, faţă de apă
3. Reactiv faţă de apă
4. Produs vinilacetat-anhidridă maleică 10 — Solocrom Violet RS, faţă de reactiv

Polimerii de tip poli(dialilamoniu) au condus la spectre de absorbanţă neconcludente.

Soluţiile cu care s-a lucrat au conţinut un cm^3 de soluţie 0,10%, polimer, un cm^3 de soluţie 0,10% reactiv, care s-au diluat la 25 cm^3 în balon cotat. Proba de referinţă a fost constituită fie din apă distilată, fie dintr-o soluţie preparată dintr-un cm^3 soluţie de reactiv 0,10%, aducîndu-se la semnul balonului de 25 cm^3 cu apă distilată.

Curbele de absorbanţă din figura 1 indică posibilitatea determinării cantitative a polimerilor vinilacetat-anhidridă maleică cu reactivul Solocrom Violet RS, la lungimea de undă de 575 nm, în prezenţă de probă martor ce conţine aceeaşi cantitate de reactiv ca şi proba de analiză.

Produşii polimer poli(dialilamoniu) — Solocrom Violet RS sînt greu solubili în apă. Pentru dizolvarea lor s-au făcut încercări de selec-

ționare a unor solvenți organici. S-au ales ca solvenți alcoolul etilic și acetlona, iar pentru determinări s-a folosit acetona.

Au fost trasate curbele de absorbanță ale produșilor polimer poli(dialamoniu) — Solocrom Violet RS, reprezentate în figura 2.

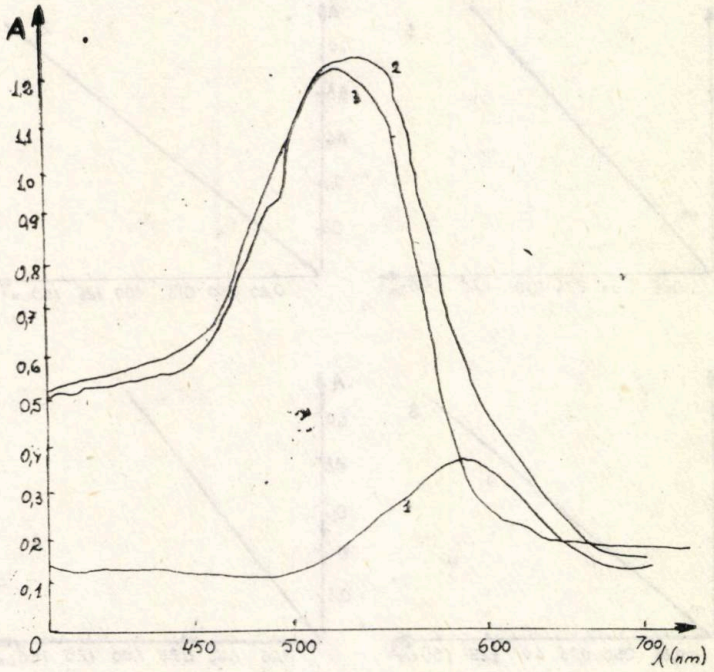


Fig. 2 — Variația absorbanței cu lungimea de undă

1. Produs poli(dialilamoniu) f—t — Solocrom Violet RS față de reactiv
2. Produs poli(dialilamoniu) f—t — Solocrom Violet RS față de solvent
3. Reactiv față de solvent

Probele utilizate pentru trasarea curbelor absorbanță în funcție de lungimea de undă, au conținut un cm^3 din soluția 0,10% a polimerului un cm^3 din soluția 0,10% reactiv, acetonă pînă la semnul balonului cotat de 25 cm^3. Ca probă martor s-a folosit fie solventul (curbele 2 și 3), fie soluție de Solocrom Violet RS în acetonă (curba 1).

Curbele din figura 2 indică domeniul spectral la care se pot face măsurătorile, lungimea de undă optimă corespunde la 600 nm.

Din încercările preliminare a reieșit că se pot efectua determinări atît pentru polimerii de tip vinilacetat-anhidridă maleică cît și pentru polimerii de tip poli(dialilamoniu), la temperatura camerei, pH-ul corespunde celui obținut prin amestecarea soluțiilor (4,00—9,50), iar cantitatea de reactiv trebuie să fie de aproximativ cinci ori mai mare decît cantitatea de polimer.

În vederea aplicării sistemelor studiate la determinarea polimerilor vinilacetat-anhidridă maleică și poli(dialilamoniu), s-au trasat o serie de

curbe de etalonare din care în graficele din figurile 3 și 4 s-au reținut cîte una singură pentru fiecare polimer.

La trasarea curbelor de etalonare s-a întrebuințat o tehnică de lucru asemănătoare ca și la trasarea curbelor de absorbanță, cu deosebirea că

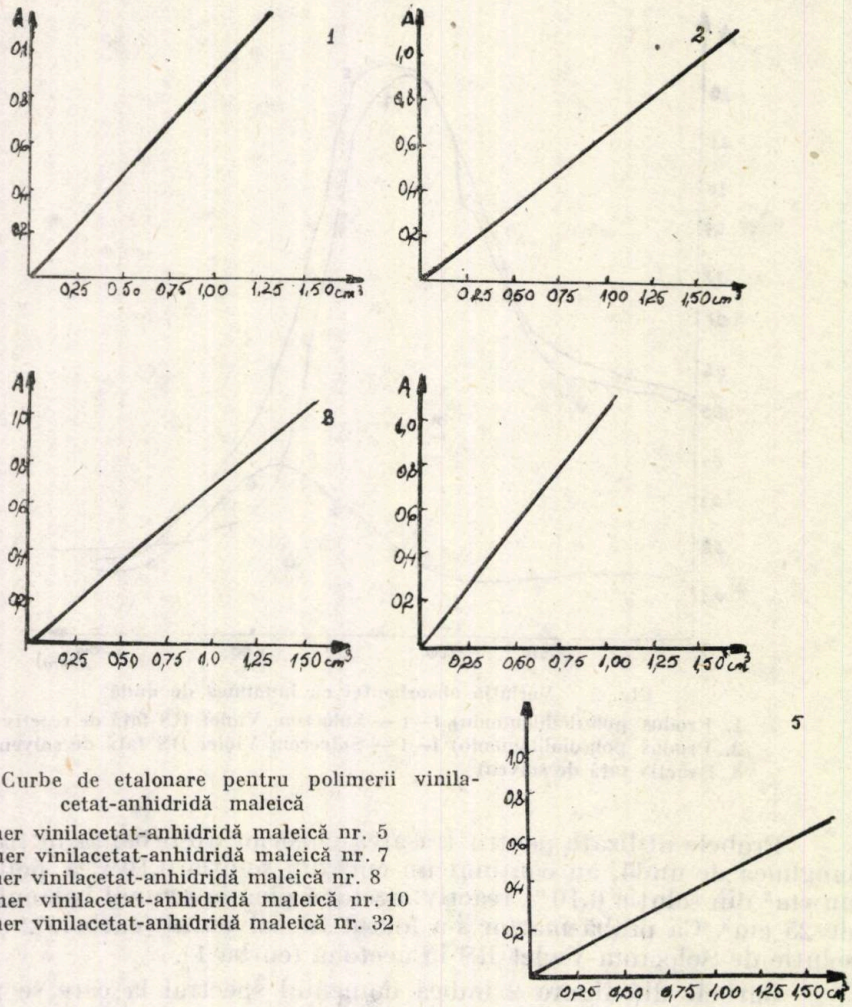


Fig. 3 — Curbe de etalonare pentru polimerii vinilacetat-anhidridă maleică

1. Polimer vinilacetat-anhidridă maleică nr. 5
2. Polimer vinilacetat-anhidridă maleică nr. 7
3. Polimer vinilacetat-anhidridă maleică nr. 8
4. Polimer vinilacetat-anhidridă maleică nr. 10
5. Polimer vinilacetat-anhidridă maleică nr. 32

s-au utilizat diferite volume, respectiv cantități de polimer la care s-au adăugat în cazul tuturor probelor cîte 5 cm³ de soluție 0,10 % în apă de Solocrom Violet RS, iar completarea la semn a balonului cotat de 25 cm³ s-a făcut cu apă distilată pentru polimerii VAMA și cu acetonă pentru polimerii poli(dialilamoniu). S-a lucrat cu probă martor.

În condițiile de lucru prezentate metoda permite determinări între limitele de concentrații arătate în tabelul 1.

Utilizînd baloane cotate și cuve de diferite mărimi, domeniul de concentrații pentru care metoda este aplicabilă se extinde foarte mult

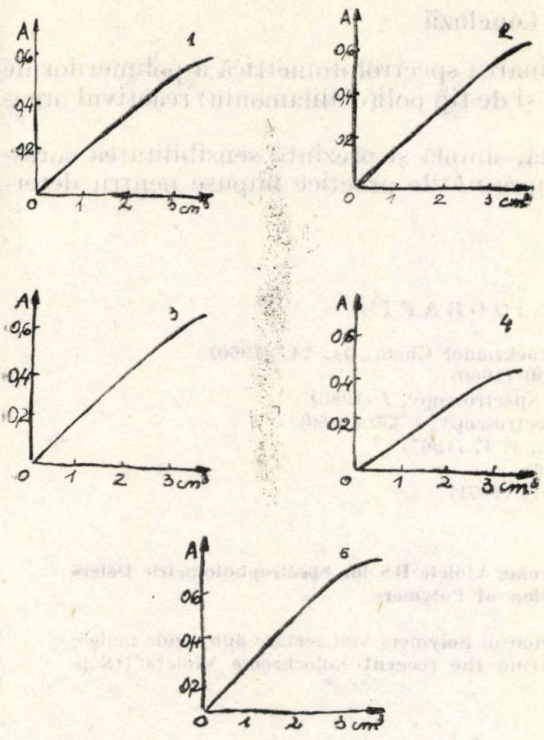


Fig. 4 — Curbe de etalonare pentru polimerii poli(dialilamoniu)
1. Polimer poli(dialilamoniu) nr. 01.01
2. Polimer poli(dialilamoniu) nr. 05.01
3. Polimer poli(dialilamoniu) nr. 10.01
4. Polimer poli(dialilamoniu) nr. 025.01
5. Polimer poli(dialilamoniu) f—t

Tabelul 1

Sensibilitatea metodei spectrofotometrice la determina rea polimerilor vinilacetat-anhidridă maleică

Denumirea polimerului	Limitele de concentrații g/cm³	Sensibilitatea g/cm³
Vinilacetat-anhidridă maleică nr. 5	$1{,}50 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 8{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1{,}50 \cdot 10^{-6}$
Vinilacetat-anhidridă maleică nr. 7	$2{,}00 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 1 \cdot 10 \cdot 10^{-4}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$
Vinilacetat-anhidridă maleică nr. 8	$2{,}00 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 8{,}00 \cdot 10^{-5}$	$2{,}00 \cdot 10^{-6}$
Vinilacetat-anhidridă maleică nr. 10	$7{,}79 \cdot 10^{-7} \leftrightarrow 6 \cdot 00 \cdot 10^{-5}$	$7{,}79 \cdot 10^{-7}$
Vinilacetat-anhidridă maleică nr. 32	$4{,}25 \cdot 10^{-6} \leftrightarrow 1{,}00 \cdot 10^{-4}$	$4{,}25 \cdot 10^{-6}$

În tabelul 2 sînt prezentate domeniile de concentrații între care este aplicabilă metoda la determinarea polimerilor de tip poli(dialilamoniu)

Tabelul 2

Sensibilitatea metodei spectrofotometrice la determinarea polimerilor poli(dialilamoniu)

Denumirea polimerului	Limitele de concentrații g/cm³	Sensibilitatea g/cm³
Poli(dialilamoniu) nr. 025.01	$1{,}80\ 10^{-4} \leftrightarrow 4{,}00 \cdot 10^{-3}$	$1{,}80 \cdot 10^{-4}$
Poli(dialilamoniu) nr. 01.01	$2{,}25 \cdot 10^{-4} \leftrightarrow 3{,}50 \cdot 10^{-3}$	$2{,}25 \cdot 10^{-4}$
Poli(dialilamoniu) nr. 05.01	$2{,}00 \cdot 10^{-4} \leftrightarrow 4{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}00 \cdot 10^{-4}$
Poli(dialilamoniu) nr. 10.01	$1{,}00 \cdot 10^{-4} \leftrightarrow 2{,}60 \cdot 10^{-3}$	$1{,}00 \cdot 10^{-4}$
Poli(dialilamoniu) nr. f—t	$2{,}30 \cdot 10^{-4} \leftrightarrow 3{,}00 \cdot 10^{-3}$	$2{,}30 \cdot 10^{-4}$

Concluzii

Se propune pentru determinarea spectrofotometrică a polimerilor de tip vinilacetat-anhidridă maleică și de tip poli(dialilamoniu) reactivul organic Solocrom Violet RS.

Metoda propusă este rapidă, simplă și prezintă sensibilitatea corespunzătoare limitelor cerute de necesitățile practice impuse pentru determinarea polimerilor studiați.

BIBLIOGRAFIE

1. *G. Farrow, Mc. Intosh, I. M. Ward*, Mackromol. Chem., *38*, 147 (1960)
2. *G. Farrow, I. M. Ward*, Polymer, *1*, 330 (1960)
3. *G. M. Mellom*, Analytical Absorbtion Spectroscopy, *1* (1960)
4. *M. L. Kasha*, Molecular Electronic Spectroscopy, *1* 330 (1960)
5. *Yab. N. Hirooko*, J. of Polymer Sci. B, *5*, 47 (1967)
6. *M. Ingle*, Makromol. Chem., 112 (1968)
7. *L. Albarino*, J. Polymer Sci. A, *16*, 1517 (1971)

The Utilizing of Reagent Solochrome Violete RS for Spectrophotometric Determination of Polymers

The spectrophotometric determination of polymers vinilacetate-anhydride maleic and poly(dialylamonium) by utilizing the reagent Solochrome Violete RS is studied.

C.Z.: 661.717: 661.719: 668.814.5

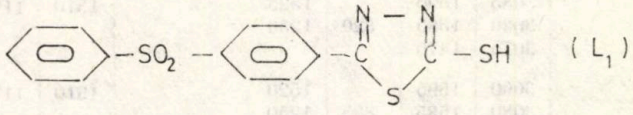
COMBINAȚII COMPLEXE CU LIGANZI CONȚINÎND AZOT ȘI SULF ÎN MOLECULĂ. III — COMBINAȚII COMPLEXE CU DERIVAȚI AI 1, 3, 4-TIADIAZOLULUI

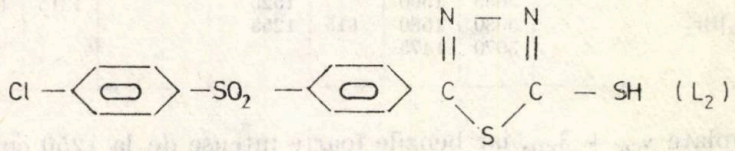
MARIA NEGOIU, IOANA SARAMET, ANGELA KRIZA*

În lucrare se prezintă noi combinații complexe ale cuprului, cadmiului și nichelului cu derivați ai 1, 3,4-tiadiazolului. Combinațiile au fost caracterizate prin analiză chimică elementară, determinări conductometrice, spectre de absorbție în UV, vizibil și IR. Aceste date sînt utilizate la determinarea formulelor combinațiilor complexe sintetizate și a modului de legare a liganzilor de atomul central.

Combinațiile complexe cu derivați ai 1, 3, 4-tiadiazolului sînt deosebit de importante avînd în vedere atît proprietățile farmacologice (citostatice, hipoglicemiante, antibacteriene, antifungice, antivirale) cît și posibilitățile de aplicare industrială ca inhibitori de coroziune sau acceleratori de vulcanizare [1, 2].

În prezenta lucrare ne-am propus obținerea și studierea unor combinații complexe ale Cu(II), Ni(II) și Cd(II) cu derivați ai 1, 3, 4-tiadiazolului-5-substituit și anume : 2-mercapto-5-[4′-arilsulfonil-fenil]-1, 3, 4-tiadiazol (L_1) și 2-mercapto-5-[4′-(4″-clorfenilsulfonil)-fenil]1, 3, 4-tiadiazol (L_2) :





Rezultate și discuții

Pornind de la considerentul că liganzii folosiți prezintă dublă reactivitate datorită tautomeriei tion $\rightleftarrows$ tiol, ne-am propus, pentru înce put, să stabilim forma sub care aceștia reacționează. Pentru aceasta s-a făcut apel la spectroscopia IR.

* Șef. lucrări. dr., catedra Chimie anorganică ; Asist. dr., facultatea de Farmacie, I.M.F. ; Conf. dr., catedra Chimie anorganică

Maximele benzilor de absorbție în IR ale liganzilor și combinațiilor complexe sînt prezentate în tabelul 1.

Din spectrele IR ale tuturor compușilor lipsește banda de absorbție atribuită de literatură [3] vibrației de valență ν_{SH}. În schimb, este caracteristică pentru aceste spectre prezența benzilor de absorbție aparținînd fragmentului de tioamidă secundară $HN-\overset{|}{C}=S$ (4) existent în structura lor. Astfel, benzile intense de absorbție de la 1525 cm^{-1} se atribuie vibra-

Tabelul 1

Maximele benzilor de absorbție în IR ale liganzilor și combinațiilor compexe.

Compus	Vibr. nucl. benzenice			Vibr. grupei $-NH-C=S$	νSO_2 asim.	νSO_2 sim.	$\nu C-X$
	$\nu C-H$	$\nu C-C$	$\gamma C-H$				
L_1	3080	1580	850	1525 $\nu(CN)+\delta(NH)$	1310	1165	
	3060	1490	775	1250 $\nu(C=S)$			
	3045	1450	710				
	3075	1580	850	1520	1310	1165	
$[Cu(L_1)_3]Cl_2$	3060	1485	780	1240			
	3040	1450	715				
	3070	1575	845	1525	1315	1160	
$[Ni(L_1)_3](NO_3)_2$	3065	1480	780	1245			
	3040	1445	710				
	3075	1580	850	1520	1315	1165	
$[Cd(L_1)_3]Br_2$	3060	1485	775	1250			
	3035	1445	715				
	3090	1595		1520	1315	1165	775
L_2	3080	1580	825	1255			
	3070	1480					
	3085	1590		1525	1310	1170	770
$[Cu(L_2)_3]Cl_2$	3080	1585	820	1250			
	3075	1470					
	3090	1595		1520	1310	1175	780
$[Ni(L_2)_3](NO_3)_2$	3080	1585	825	1250			
	3075	1475					
	3085	1590		1525	1315	1170	775
$[Cd(L_2)_3]Br_2$	3080	1580	815	1255			
	3070	1475					

țiilor cuplate $\nu_{CN} + \delta_{NH}$, iar benzile foarte intense de la 1250 cm^{-1}, vibrațiilor de valență $\nu_{C=S}$. Toate aceste date argumentează existența acestor compuși sub formă tionică și nu tiolică.

Pentru gruparea sulfonil principalele benzi de absorbție sînt situate la 1310 cm^{-1} pentru ν_{SO_2} asimetric și la 1165 cm^{-2} pentru ν_{SO_2} simetric.

Dubla legătură C=N din ciclul tiadiazolic nu poate fi identificată în spectru, banda de absorbție suprapunîndu-se peste banda de absorbție datorată vibrației legăturii C—C din inelul benzenic.

Spectrele IR ale combinațiilor complexe conțin principalele benzi de absorbție existente în spectrele liganzilor cu excepția benzilor de la 1525 și 1250 cm^{-1}, care scad în intensitate, ceea ce dovedește faptul că gruparea tioamidică —NH—C=S este singura implicată în coordinare.

Din analiza spectrelor de reflexie în UV și vizibil (fig. 1) se constată că în cazul liganzilor preparați apar în UV benzi de absorbție

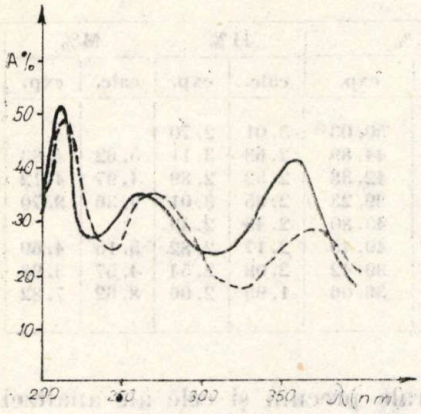


Fig. 1 — Spectre de reflexie în UV ale liganzilor. — L_1; — L_2

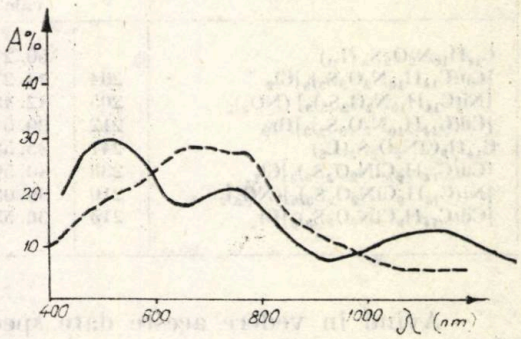


Fig. 2 — Spectre de reflexie în vizibil ale complecșilor. — $[NiL_3](NO_3)_2$; — $[CuL_3]Cl_2$

la λ_{max} = 204—210 nm, 250—260 nm și 345—360 nm, valori ce corespund datelor din literatură (5).

Aceste benzi de absorbție din UV se regăsesc în spectrele tuturor combinațiilor complexe sintetizate cu o ușoară deplasare spre lungimi de undă mai mari. În plus, în aceste spectre apar o serie de benzi în domeniul vizibil datorate tranzițiilor de tip d—d (fig. 2). Astfel, pentru combinațiile complexe ale Cu(II) apare o bandă largă în jur de 600 nm care uneori este rezolvată în trei componente atribuite tranzițiilor de la d_{xy}, d_{z^2} și d_{xz}, d_{yz} pe orbitala σ de antilegătură. Existența unei astfel de benzi este un argument în favoarea atribuirii unei simetrii octaedrice puțin distorsionate combinațiilor complexe ale Cu(II) [6].

În cazul combinațiilor complexe ale Ni(II), așa cum se observă în spectrul prezentat în figura 2, apar trei benzi care presupun trei tranziții spin permise de la starea fundamentală $^3A_{2g}$ la termenii $^3T_{2g}$, $^3T_{1g}(F)$ și $^3T_{1g}(P)$. Aceste benzi de absorbție pledează pentru o structură octaedrică a complecșilor Ni(II), avînd cifra de coordinație șase. În literatura de specialitate [7] astfel de benzi apar în jur de 7000—13000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{2g}$); 11000—20000 cm^{-1} ($^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$) și cea de a treia în domeniul 19000—27000 cm^{-1} fiind datorată tranziției $^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$.

Combinațiile complexe ale Cd(II) cu liganzii respectivi nu prezintă benzi de absorbție în domeniul vizibil, ceea ce conform teoriei cîmpului

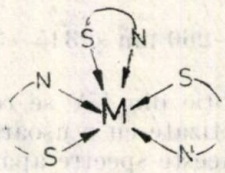
cristalin dovedește prezența în aceste combinații a ionului Cd^{2+} cu configurația d^{10}. Totuși, în domeniul UV, se regăsesc cele trei benzi de absorbție proprii ligandului.

Tabelul 2

Datele analizei chimice elementare

Compus	p.t. °C	C%		H%		M%	
		calc.	exp.	calc.	exp.	calc.	exp.
$C_{14}H_{10}N_2O_2S_3$ (L_1)		50,27	50,03	3,01	2,70		
$[Cu(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3]Cl_2$	204	44,27	44,89	2,63	3,11	5,62	4,83
$[Ni(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3](NO_3)_2$	205	42,48	42,38	2,52	2,89	4,97	4,12
$[Cd(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3]Br_2$	212	39,51	39,23	2,35	3,01	9,36	8,70
$C_{14}H_9ClN_2O_2S_3$(L_2)	241	45,58	45,80	2,45	2,49		
$[Cu(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3]Cl_2$	233	40,59	40,45	2,17	2,82	5,15	4,60
$[Ni(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3](NO_3)_2$	210	39,08	39,42	2,09	2,54	4,57	3,98
$[Cd(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3]Br_2$	215	36,55	36,06	1,95	2,06	8,62	7,82

Avînd în vedere aceste date spectrale precum și cele ale analizei chimice care arată raportul de combinare M :L = 1 :3 (tab. 2), se poate afirma că ionul metalic central se leagă coordinativ de trei molecule de ligand prin intermediul atomilor donori de azot și sulf :



Pentru confirmarea acestei structuri propuse pentru complecșii sintetizați s-au efectuat și determinări de conductibilitate, pentru a stabili dacă combinațiile complexe sînt sau nu electroliți. Datele obținute în

Tabelul 3

Conductibilități electrice

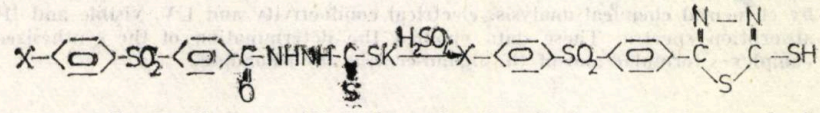
Compus	Conc. $X \cdot 10^{-3}$	$\Lambda(\Omega^{-1}\,cm^2\,mol^{-1})$ în DMF*
$[Cu(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3]Cl_2$	1,02	135
$[Ni(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3](NO_3)_2$	1	160
$[Cd(C_{14}H_{10}N_2O_2S_3)_3]Br_2$	0,98	155
$[Cu(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3]Cl_2$	1,05	140
$[Ni(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3](NO_3)_2$	1	150
$[Cd(C_{14}H_9ClN_2O_2S_3)_3]Br_2$	1,08	145

*Λ = 135—175 pentru electroliți 2 :1 (8)

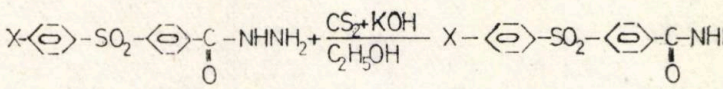
dimetilformamidă sînt prezentate în tabelul 3. Se observă din tabel că valorile respective sînt în acord cu datele din literatură [8] corespunzătoare unor electroliți de tip 2 :1.

Parte experimentală

Liganzii au fost sintetizați după o metodă propusă de Ainsworth[9] și anume ciclizarea în mediu de acid sulfuric concentrat a 3-[4'-(aril-sulfonil)-benzoil]-ditiocarbazinaților de potasiu :



3-[4'-(arilsufonil)-benzoil]-ditiocarbazinații de potasiu au fost obținuți prin reacția de adiție a hidrazidelor acizilor difenilsulfon-4-carboxilici la sulfură de carbon în prezență de hidroxid de potasiu :



Această metodă de ciclizare a ditiocarbazinaților de potasiu în mediu de acid sulfuric concentrat este cea mai directă și accesibilă cale de obținere a unor astfel de compuși. Reacția este exotermă, temperatura putînd crește pînă la 50°C, deci este necesar controlul temperaturii. La această temperatură este posibil ca acidul sulfuric să oxideze grupa tiocarbonil scăzînd randamentul reacției.

Combinațiile complexe au fost obținute prin reacția dintre cantități stoechiometrice de ligand și sare a metalului respectiv, ambele dizolvate în alcool etilic absolut. Purificarea compușilor s-a făcut prin recristalizare din alcool etilic, la cald.

Datele analizei chimice elementare, efectuată atît pentru liganzi cît și pentru combinațiile complexe sînt prezentate în tabelul 2. În tabel pot fi observate și punctele lor de topire.

Spectrele în IR au fost înregistrate cu un spectrofotometru UR-10 în pastilă de bromură de potasiu.

Spectrele electronice de reflexie au fost înregistrate la un spectrofotometru tip VSU-2, Carl Zeiss-Jena, utilizînd ca material de referință oxidul de magneziu.

BIBLIOGRAFIE

1. *K. K. Chaturvedi, R. Kanshal*, Indian J. Pharm. *37*, 85 (1975).

2. *K. C. Joshi, S. Giri*, J. Indian Chem. Soc. *40*, 42 (1963).

3. *L. J. Bellamy*, The Infrared Spectra of Organic Sulfur Compounds in „Kharasch, N., Organic Sulfur Compounds," Pergamon Press, 47 (1961).

4. *K. A. Jensen, P. H. Nielson*, Acta Chem. Scand. *20*, 597 (1966).

5. *A. Wabab*, Bull. Chim. Pharm. *118*, 39 (1979).

6. *O. G. Holmes, D. S Mc Clure*, J. Chem. Phys. *26*, 1686 (1957).

7. *A.B.P. Lever*, Inorganic Electronic Spectroscopy, Elsevier Publishing Company (1968).
8. *D. J. Phillips, S. Y. Tyree*, J. Chem. Soc. *83A*, 1806 (1961).
8. *D. J. Phillips, S. Y. Tyree*, J. Chem. Soc. *83A*, 1806 (1961).
9. *C.C. Ainsworth*, J. Am. Chem. Soc. *80*, 5201 (1958).

Complex Combinations with Ligands with N and S.
III. Complex Combinations with 1, 3, 4-Tiadiazole Derivates

The paper deals with the new complex combinations of copper, cadmium and nickel with 1, 3,4-tiadiazole derivatives. The compounds were characterized by elemental chemical analysis, electrical conductivity and UV, visible and IR absorbtion spectra. These data enabled the determination of the synthesized complexes formulae and of the ligand-central atom bonding.

C.Z. : 546.77 : 661.877.66.095.7

SĂRURI DE BIGUANIDONIU ALE ACIDULUI HEXATIOCIANOCROMIC

CORNELIA GURAN, L. BĂLOIU*

Lucrarea prezintă o serie de noi compuși ai Cr(III) de forma $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$, unde RBig = N^1-clorfenil-N^5-izopropil-biguanidina, N^1-fenilbiguanidina, N^1-clorfenilbiguanidina și N^1-tolilbiguanidina. Compușii au fost caracterizați prin analiză chimică elementară, spectre electronice și de vibrație în infraroșu, măsurători de conductivitate electrică și analiză termodiferențială.

1. Introducere

Compușii coordinativi de tipul $M_3[Cr(NCS)_6]$, unde M = metal-alcalin, se cunosc de mai bine de un secol [1], dar precizări asupra structurii și modului de legare dintre grupările NCS^- și ionul Cr^{3+} s-au făcut ulterior, cînd metodele spectroscopiei de vibrație au devenit accesibile [2, 3].

În ultimii ani, chimia tiocianaților complecși ai cromului (III) a căpătat o dezvoltare amplă. Școala lui P. Spacu [4—8] a elaborat o serie de metode colorimetrice pentru dozarea unor medicamente cu schelet heterociclic sub formă de hexaizotiocianocromiați. Pe de altă parte, s-a pus problema obținerii unor produși de substituție, în care două grupări CNS^- din sarea complexă $K_3[Cr(NCS)_6]$ să fie înlocuite cu baze organice, reușindu-se separarea unui număr impresionant de noi compuși [9—12].

Anterior, am arătat că în urma reacției dintre $K_3[Cr(NCS)_6]$ și diferiți liganzi, derivați de biguanidină, RBig, în alcool etilic, se obțin produși de substituție, ca rezultat al înlocuirii unui număr diferit de grupări CNS^- cu moleculele bazelor organice, RBig [13]. Pornind de la aceiași reactanți, dar folosind ca solvent apa, indiferent de rapoartele molare considerate și de pH-ul soluției, nu se realizează substituția în interiorul sferei de coordinație. În toate cazurile, la rapoarte molare de 1 :1,1 :2 sau 1 :3 se obțin compuși în care a avut loc înlocuirea ionului K^+ cu derivați de biguanidină în formă protonată, $RBigH^+$.

Lucrarea de față prezintă rezultatele privind izolarea și caracterizarea unor noi compuși de formulă generală $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ unde, RBig sînt următorii derivați de biguanidină : N^1-clorfenil-N^5-izopropil-N^1-fenil-, N^1-clorfenil-, N^1-tolil-biguanidina-(notați prescurtat în lucrare Pald, Ph Big, ClPhBig, T Big).

---

* Șef lucrări dr. ing., catedra Chimie anorganică ; Șef lucrări dr. ing., A.S.P.

2. Partea experimentală

2.1. *Sinteza și analiza chimică a compușilor* $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$.

Compușii $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ au fost obținuți de la sarea $K_3[Cr(NCS)_6]$ anhidră și derivații de biguanidină, RBig. Reactanții se dizolvă în cantități minime de apă la cald. Se agită bine după amestecare, apoi se răcește. Apar cristale roz-violet, sau cleiuri vișinii, care în timp cristalizează. Se filtrează, se spală cu apă rece.

Compușii separați sînt cristalini, solubili în alcool etilic, acetonă, dimetilformamidă și insolubili în apă. Stabilitatea lor este ridicată timp îndelungat.

Datele analizei chimice elementare au dus la stabilirea rapoartelor atomice de combinare 1Cr : 6S :21N. (tabel 1).

Tabelul 1

Datele analizei chimice elementare și determinări de conductivitate

Compus	Calculat (găsit)			Conductivitate $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$
	Cr%	N%	S%	
$(Pald\ H)_3\ [Cr(NCS)_6]$	4,47(4,48)	25,24(25,16)	16,51(16,16)	260
$(PhBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	5,56(5,60)	31,46(31,72)	20,58(20,78)	252
$(ClPhBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	4,99(5,07)	28,25(28,35)	18,84(18,45)	245
$(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	5,33(5,38)	30,12(30,04)	19,90(19,80)	250

Determinările de conductivitate electrică molară au dus la valori în jur de 250 $ohm^{-1}\ cm^2\ mol^{-1}$, corespunzătoare unor electroliți de tip 1 :3. Pe baza acestor date am propus formularea compușilor ca săruri de biguanidoniu ale acidului hexatiocianocromic, $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$.

2.2. *Datele spectrelor electronice*

Determinările spectrofotometrice în reflexie pun în evidență existența unor benzi de absorbție caracteristice ionului Cr^{3+}, în înconjurarea octaedrică a liganzilor (tabel 2, fig. 1).

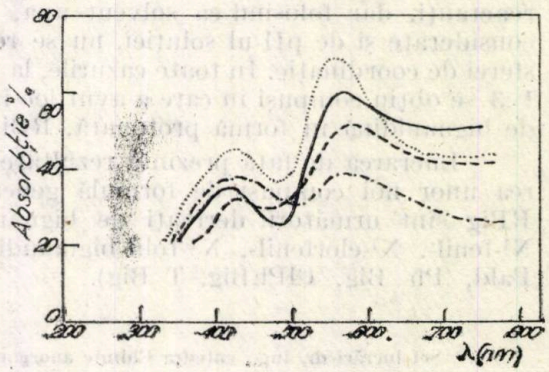


Fig. 1 — Spectre electronice în reflexie ale compușilor $(RBig)_3[Cr(NCS)_6]$,
——— RBig = Pald
····· RBig = PhBig
- - - - RBig = ClPhBig
—·— RBig = TBig

Atribuirile benzilor de 555 nm și 410 nm au fost făcute conform datelor din literatură [14]. Comparînd datele obținute de noi cu datele din literatură [15] pentru compusul $K_3[Cr(NCS)_6]$, se observă că nu există

Tabelul 2

Spectre electronice în reflexie

Compus	λ_1(nm) $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$	λ_2(nm) $^4A_{2g} \rightarrow {}^2T_{1g}(F)$
$(PaldH)_3[Cr(NCS)_6]$	550	410
$(PgBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	555	410
$(ClPhBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	555	408
$(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	550	410
$K_3[Cr(NCS)_6]$	550	410

deosebiri esențiale în privința pozițiilor benzilor de absorbție. Această observație este în acord cu afirmația făcută anterior, în sensul că în timpul reacțiilor nu intervin modificări în interiorul sferei de coordinație. Ca urmare, simetria octaedrică a cîmpului creat de liganzi nu se modifică și benzile corespunzătoare tranzițiilor $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{2g}(F)$ și $^4A_{2g} \rightarrow {}^4T_{1g}(F)$ vor apare la aceleași valori ale lungimilor de undă.

2.3. *Datele spectrelor de vibrație în infraroșu*

Pentru o caracterizare completă a compușilor obținuți am examinat spectrele de vibrație în infraroșu ale acestora.

Cu ajutorul spectrelor IR se pot trage concluzii asupra modului de coordinare al liganzilor NCS^- la ionul metalic central (Cr^{3+}). Pe de altă parte, se poate pune în evidență prezența liganzilor organici în afara sferei de coordinație.

Tabelul 3

Benzi de vibrație IR specifice NCS^- și NH_4^+

Compus	υCN (cm^{-1})	υCS (cm^{-1})	δNCS (cm^{-1})	$\upsilon_2(NH_4^+)$ (cm^{-1})	$\upsilon_3(NH_4^+)$ (cm^{-1})	$\upsilon_4(NH_4^+)$ (cm^{-1})
$(PaldH)_3[Cr(NCS)_6]$	2090	810	480	1650	3135	1410
$(PhBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	2080	855	485	1625	—	1405
$(ClPhBig\ )_3[Cr(NCS)_6]$	2095	815	485	1620	3145	1405
$(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$	2090	825	470	1680	3145	1400

Pentru determinarea tipului de legătură Cr-N sau Cr—S din tiocianații complecși ai cromului (III) au fost folosite cele trei moduri de vibrație ale grupării NCS, și anume ν_{CS}, ν_{CN} și δ_{NCS} [17, 18].

În spectrele de vibrație IR ale compușilor din clasa $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ au fost făcute următoarele constatări:

Benzile vibrațiilor de valență ν_{CS}, ν_{CN} și a vibrației de deformare δ_{NCS} apar în domeniile 850 cm^{-1}, 2090—2100 cm^{-1} și 495 cm^{-1} (tabel 3). Banda de vibrație ν_{CS} nu poate da informații sigure asupra modului de legare al grupărilor NCS^-, deoarece și liganzii RBig prezintă benzi de vibrație în acest domeniu. Banda ν_{CN}, dovedește prin forma și poziția ei că legătura se realizează prin azot.

Examinînd domeniile 1670—1680 cm^{-1} și 3150—3160 cm^{-1} se constată prezența unor benzi care nu se găsesc în spectrele i.r. ale bazelor libere. Aceste benzi au fost atribuite modurilor de vibrație caracteristice prezenței azotului cuaternar, NH_4^+, argument care susține ideea că acești compuși sînt săruri de „oniu", molecula de ligand organic aflîndu-se înafara sferei de coordinație în forma protonată, $RBigH^+$. În domeniul 1400 cm^{-1}, specific frecvenței ν_4, caracteristică ionului NH_4^+, nu se pot face atribuiri din cauza benzilor de vibrație ale derivaților de biguanidină.

În spectrele i.r. se constată și prezența unor benzi de vibrație specifice liganzilor derivați de biguanidină. Astfel, benzile de vibrație specifice grupelor CN, NCN, NH_2 apar în regiunile 1540 cm^{-1}, 1500 cm^{-1} și respectiv 1600 și 1630 cm^{-1}, foarte puțin deplasate față de valorile din bazele libere.

2.4. *Datele analizei termogravimetrice și termodiferențiale*

Stabilitatea termică a compușilor $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ afirmată inițial calitativ, a fost verificată cantitativ (fig. 2 a și b).

La descompunerea termică a sărurilor de biguanidoniu $(PhBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ și $(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ sînt puse în evidență două efecte slab

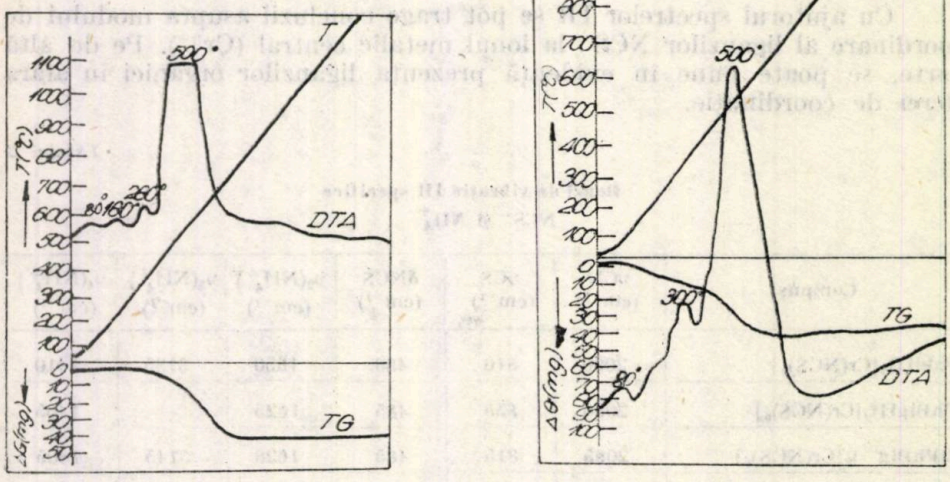


Fig. 2a și b — Analiza TD și TG a compușilor $(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$ și $(TBigH)_3[Cr(NCS)_6]$

exoterme la 80° fără modificări de greutate importante (sub 1%). Am presupus că aceste efecte apar ca urmare a disocierii compușilor la $H_3[Cr(NCS)_6]$ și RBig, fenomen care are loc fără pierderi în greutate.

În continuare, la 300° și 280° respectiv apar efecte exoterme mai puternice, însoțite de pierderi în greutate de 12 % și 17,5 % respectiv. Această etapă probabil cuprinde obținerea compușilor de adiție $Cr(NCS)_3$. RBig, cu volatilizarea și descompunerea unor produși. Calculele teoretice sînt apropiate de valorile experimentale, anume 14 % și 18,6 %.

În etapa finală, la 500° pentru ambii compuși se obține Cr_2O_3 verde închis, în urma arderii compușilor $Cr(NCS)_3 \cdot$RBig în prezența oxigenului. Valorile pierderilor estimate pe curbă sînt de 65 % și 68 % față de 67,6% și 70,3 % teoretic.

3. Concluzii

În urma reacției dintre $K_3[Cr(NCS)_6]$ și derivații de biguanidină RBig, s-au obținut o serie de compuși noi, de formulă generală $(RBigH)_3[Cr(NCS)_6]$. Compușii au fost formulați pe baza analizei chimice elementare și a determinărilor de conductivitate electrică moleculară.

Spectrele electronice și de vibrație în infraroșu dovedesc faptul că în timpul reacției de sinteză configurația ionului complex $[Cr(NCS)_6]^{3-}$ nu se modifică. Geometria octaedrică se menține deoarece nu intervin modificări în interiorul sferei de coordinație.

Pe baza spectrelor de vibrație în infraroșu s-a stabilit că între Cr^{3+} și liganzii anionici NCS^- sînt stabilite legături prin intermediul azotului, fenomen specific cromului în această stare de oxidare.

Cu ajutorul datelor analizei termice a fost studiat procesul care are loc la piroliză. Final, se obține în toate cazurile Cr_2O_3, bine cristalizat, la 500°.

Compușii obținuți sînt săruri de biguanidoniu ale acidului hexatiocianocromic, așa cum dovedește spectroscopia i.r.

Compușii sînt stabili, bine cristalizați, cu greutate moleculară mare, proprietăți care fac posibilă utilizarea lor în chimia analitică. Un studiu cantitativ al reacției de precipitare

$$RBig \cdot HCl + K_3[Cr(NCS)_6] \rightarrow (RBigH)_3[Cr(NCS)_6] + NH_4Cl$$

ar putea pune în evidență separarea totală a bazelor derivați de biguanidină.

4. Tehnici de lucru

Analiza chimică elementară a fost făcută după dezagregarea probelor cu H_2O_2 în mediu amoniacal. Cromul și sulful au fost determinați gravimetric ca Cr_2O_3 și $BaSO_4$. Azotul a fost determinat prin micro-combustie, folosind metoda Dumas.

Spectrele electronice au fost înregistrate pe un spectrofotometru VSU 2, în domeniul 360—1000 nm.

Spectrele de vibrație în infraroșu au fost înregistrate la un spectrofotometru UR 10 la temperatura camerei.

Înregistrările s-au făcut în domeniul 400—4000 cm^{-2} cu o precizie de $\pm$ 5 cm^{-1}, folosind tehnica pastilării cu bromură de potasiu.

Analiza termogravimetrică și termodiferențială s-a efectuat la un derivatograf Paulik-Paulik Erdey, cu înregistrarea concomitentă a curbelor T, TG, GTD, și ATD, în domeniul 20—1000°. Curbele au fost înregistrate în aer, viteza de încălzire fiind de 10°/minut, față de proba standard Al_2O_3 calcinat.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. Roessler, Liebigs*, Ann. Chem. *141*, 185 (1867).
2. *J. Fujita, K. Nakamoto*, J Amer. Chem. Sioc. *78*, 3295, (1956).
3. *P. C. Mitchell, R. J. Williams*, J. Chem. Soc. *8*, 1912 (1960).
4. *P. Spacu, A. Iancu*, Analele Univ. Buc., *20*, 59 (1958).
5. *P. Spacu, A. Iancu*, Analele Univ. Buc., *41*, 31, (1963),
6. *P. Spacu, A. Iancu*, Analele Univ. Buc., *13*, 19, (1964).
7. *P. Spacu, E. Antonescu*, Studii și cercet. chim. Acad. RPR, *8*, 73, (1960).
8. *Gr. Teodorescu*, Teză de docotrat, 1970.
9. *R. Ripan, I. Gănescu, Cs. Varhelyi*, Rev. Roum. Chem. 11(6), 473, (1966).
10. *R. Ripan, Cs. Varhelyi, I. Gănescu*, Rev. Roum. Chem., *11*(9), 1057, (1966)
11. *R. Ripan, Cs. Varhelyi*, Rev. Roum. Chem. *11*, 717 (1966).
12. *D. Oprescu*, — Teză de doctorat 1981
13. *C. Gheorghiu, C. Guran*, — Analele Univ. Buc., *1*, 83, 1972.
14. *C. K. Jorgensen* — Absorbtion Spectra and Chemical Bonding Pergamon Press, Oxford 1962. p. 150.
15. *F. F. Pruchnick, S. Wajda*, Rocz. chem. 43 (7, 8), 1379 (1969).
16. *P. C. Michell, R. J. Williams*, J. Chem. Soc. 1912 (1960).
17. *K. Nakamoto*, — Infrared Spectra of Inorganic Coordination Compounds, Wiley Inerscience, 1970, p. 87.

The Biguanidonium Saltz of the Hexathiocyanocromic Acid

The present paper deals with a series of new Cr(III) compounds of the $(RBigH)_3$ $[Cr(NCS)_6]$ where RBig = N^1-clorphenyl-N^5-isopropylbiguanidine, N^1-tolylbiguanidine. The compounds have been characterized by elementary chemical analysis, IR and electronic spectra, measurements of electrical conductivity and thermodiffierential analysis.

C.Z. :661.719 :668.736

ADUCȚI AI GLIOXAL BIS-o-AMINOFENOL Ni(II), $Ni(C_{14}H_{12}N_2O_2)\cdot 2H_2O$, CU O SERIE DE MOLECULE DONOARE

ILEANA ȘERBAN, V. ȘERBAN, OLGA CUZA*

Au fost izolați și caracterizați aducți ai glioxal bis-o-aminofenol nichelului (II) cu o serie de molecule avînd ca atom donor azotul, cu formulele generale $NiL.L'_2$ (L = glioxal bis-o-aminofenol; L′ = 4-aminopiridină, piperidină, morfolină, piperazină) și $NiL.L'.H_2O$ (L′ = imidazol).

Studiile spectrale întreprinse pe aducți în stare solidă pledează pentru o structură pseudooctaedrică.

Măsurătorile termogravimetrice arată că descompunerea compușilor începe la 60°C cu pierderea în trepte bine definite a apei, a bazei adiționate și a glioxal bis-o-aminofenolului, rămînînd în final oxidul de nichel.

Este bine cunoscută capacitatea combinațiilor complexe cu baze Schiff ale unor metale tranziționale ca Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe (II) de a forma aducți cu amine heterociclice care conțin azot și oxigen ca atomi donori.

În literatură [1—3] este menționat compusul nichelului cu glioxal bis-o-aminofenolul (L), $NiL\cdot 2H_2O$, precum și aductul pe care acesta îl formează cu piridina, $NiL\cdot 2Py$.

În prezenta lucrare am căutat să extindem studiul comportării acestui compus față de o serie de molecule bazice care conțin azotul ca atom donor. S-au obținut astfel aducți cu formula generală $NiL\cdot L'_2$ (L = = glioxal bis-o-aminofenol; L′ = 4-aminopiridina, morfolina, piperidina, piperazina) și $NiL.L'H_2O$ (L′ = imidazol).

Compusul inițial $NiL\cdot 2H_2O$ a fost preparat după metoda citată în literatură [1,2] prin refluxarea pe baie de apă a unei soluții metanolice de acetat de nichel și glioxal bis-o-aminofenol în raport molar 1 :1. Prin concentrarea soluției s-a separat compusul roșu-negru, insolubil în solvenți organici. S-a constatat însă că acest compus se dizolvă rapid în baze lichide (morfolină, piperidină) sau în soluțiile metanolice ale bazelor solide (imidazol, 4-aminopiridina, piperazina) cu apariția unor colorații intense de la violet-albastru la roșu. Prin refluxare pe baie de apă, timp de 1—3 ore, concentrare și extracție cu eter s-au separat aducții de mai sus. Variația raportului NiL :L′ nu afectează stoechiometria compușilor finali obținuți.

* Șef lucrări dr. Șef lucrări dr., catedra Chimie anorganică; Asist., catedra Chimie organică.

Aducţii preparaţi sînt insolubili în solvenţi organici, motiv pentru care nu s-au putut efectua măsurători de conductivitate electrică şi nici alte măsurători fizice în soluţie. Ei sînt stabili la temperatura camerei, rămînînd neschimbaţi în aer chiar luni de zile. Se topesc la temperaturi de peste 300°C.

Măsurători fizice

Spectrele de absorbţie în infraroşu au fost înregistrate în domeniul 500—4000 cm^{-2} cu ajutorul unui spectrofotometru „Spekord 75" (RDG) în pastilă de bromură de potasiu. Spectrele electronice au fost obţinute în reflexie la un spectrofotometru VSU-II (RDG). Analiza termogravimetrică s-a făcut la un derivatograf Paulik şi Paulik (RPU), (viteza de creştere a temperaturii 5°C/minut). Carbonul şi hidrogenul s-au determinat prin combustie, iar nichelul s-a dozat gravimetric cu dimetilglioximă.

Rezultate şi discuţii

Aducţii sintetizaţi sînt trecuţi în tabelul 1.

Tabelul 1

Analiza chimică a aducţilor

Aducţii	Culoarea	C%		H%		Ni%	
		T	E	T	E	T	E
$NiL \cdot 2H_2O$	roşu-negru	50,51	52,02	4,21	5,12	17,31	17,35
$NiL(C_5H_{11}N)_2$	violet	61,68	59,82	7,25	6,08	12,52	12,44
$NiL(C_4H_9NO)_2$	violet-negru	56,14	55,12	6,35	5,91	12,43	12,29
$NiL(C_4H_9N_2) \cdot H_2O$	roşu-bordo	53,40	54,10	4,71	4,02	15,17	15,03
$NiL(C_5H_4N-NH_2)_2$	violet	53,21	54,35	7,26	7,73	11,83	11,62
$NiL \cdot (C_4H_{10}N_2)_2$	violet	55,50	54,81	6,83	5,98	12,38	12,31

L = glioxal bis-o-aminofenol

Concordanţa deplină între valorile teoretice şi cele experimentale ale cantităţilor elementelor analizate atestă formula chimică propusă pentru aducţi.

Geometria de coordinare a noilor aducţi a fost studiată şi discutată prin analiza spectrală în IR şi UV-VIS.

Spectrele electronice pentru toţi compuşii noi obţinuţi sînt tipice unei coordinări octaedrice a nichelului. Mici modificări în poziţiile maximelor benzilor de absorbţie nu sînt probabil importante, deoarece lărgimea benzilor de absorbţie nu permite o măsurare exactă a poziţiei lor (fig. 1).

Conform diagramei nivelelor energetice pentru un ion cu configuraţia electronică d^8 într-o înconjurare octaedrică, sînt prevăzute trei maxime de absorbţie. În ordinea creşterii energiei, aceste maxime corespund tranziţiei din starea fundamentală $^3A_{2g}$ la stările excitate succesiv mai înalte $^3T_{2g}(F)$, $^3T_{1g}(F)$ şi $^3T_{1g}(P)$ (4).

Banda de joasă energie corespunzătoare tranziției $^3A_{2g}(F) \rightarrow {}^3T_{2g}(F)$ nu a putut fi obținută la aparatul nostru (tabelul 2).

Datele spectrale în IR ale aducților au fost studiate în domeniul 500—4000 cm^{-2}; o serie de benzi caracteristice sînt date în tabelul 3.

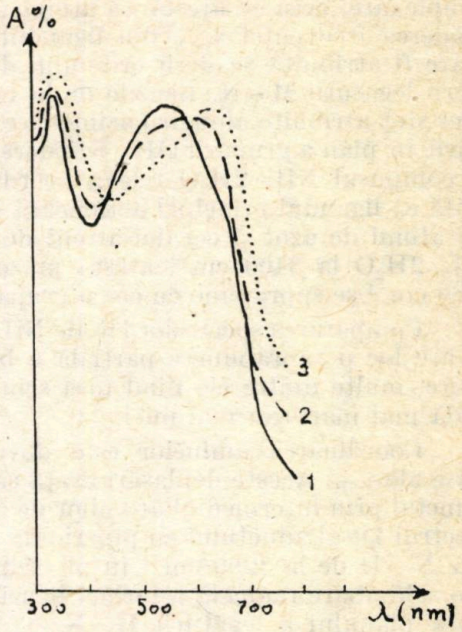


Fig. 1 — Spectrele electronice ale aducților NiL $\cdot 2H_2O$ cu morfolina, piperidina și imidazolul
Curba 1 — aductul cu imidazolul; curba 2-aductul cu piperidina; curba 3 — — aductul cu morfolina.

Tabelul 2

Maximele benzilor de absorbție în uv-vis

Compusul	Atribuirea tranzițiilor (în cm^{-1})	
	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(F)$	$^3A_{2g} \rightarrow {}^3T_{1g}(P)$
NiL $\cdot 2H_2O$	16320	28940
NiL $\cdot (C_5H_4N-NH_2)_2$	16630	29400
NiL $\cdot (C_4H_9NO)_2$	15620	29390
NiL $\cdot (C_5H_{11}N)_2$	16600	29410
NiL $\cdot (C_4H_{10}N_2)_2$	16610	28405
NiL $\cdot (C_4H_9N_2)\cdot H_2O$	18180	29390

Tabelul 3

Benzile caracteristice în IR ale aducților

Compusul	Frecvențele benzilor (în cm^{-1})
NiL $\cdot 2H_2O$	3400, 1580, 1490, 1296, 1280
NiL $\cdot (C_2H_{11}N)_2$	3200, 1510, 1550, 890, 820
NiL $\cdot (C_4H_2NO)_2$	3212, 1540, 1515, 1125
NiL $\cdot (C_4H_2N_2)\cdot H_2O$	3130. 3050, 3000, 2925, 1540, 1470, 1330, 1115, 1080, 850
NiL $\cdot (C_4H_2N_2)\cdot H_2O$	3130. 3050, 3000, 2925, 1540, 1470, 1330, 1115, 1080, 850
NiL $\cdot (C_2H_4N-NH_2)_2$	3490, 3450, 1545, 1510, 1160, 1100, 1065, 1030
NiL $\cdot (C_4H_{10}N_2)_2$	3280, 1640, 1310, 860

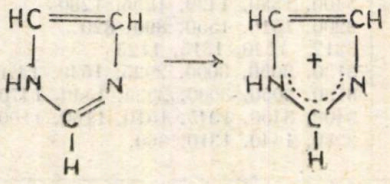
Spectrul IR al compusului de plecare atestă faptul că a avut loc coordinarea prin cele două grupe OH ale difenolului şi prin atomii de azot de la grupele azometinice. Astfel banda ascuţită de la 3340 cm^{-1} din ligandul liber atribuită hidrogenului legat în grupările OH dispare prin complexare, ceea ce atestă că atomii de hidrogen sînt înlocuiţi cu metal. Scăderea frecvenţei $\nu_{C=N}$ din ligandul liber de la 1610 cm^{-1} la 1580 cm^{-1} poate fi atribuită scăderii ordinului de legătură C=N ca rezultat al formării legăturii M—N. Benzile de la 1305 cm^{-1} şi 1285 cm^{-1} din ligandul liber sînt atribuite alungirii asimetrice a legăturii C—O şi respectiv deformării în plan a grupării OH. Scindarea ultimei benzi la 1296 şi 1280 cm^{-1} în compusul $NiL \cdot 2H_2O$ relevă coordinarea grupelor OH. Toate acestea arată că ligandul principal acţionează ca ligand tetracoordinat folosind cei doi atomi de azot şi cei doi atomi de oxigen. Apariţia unei benzi late în $NiL \cdot 2H_2O$ la 3400 cm^{-1} atestă prezenţa apei în complex. Banda de la 1580 cm^{-1} se suprapune cu cea a grupării CN.

Compararea spectrelor IR ale $NiL \cdot 2H_2O$ şi ale aducţilor obţinuţi arată că are loc o suprapunere parţială a benzilor datorită celor două componente, multe dintre ele fiind însă scindate sau deplasate spre lungimi de undă mai mari sau mai mici.

Coordinarea aminelor este dovedită de deplasările la valori mai joase ale ν_{NH}. Aceste deplasări arată că moleculele donoare se coordinează la metal prin intermediul atomilor de azot ai grupărilor NH·(11). Astfel, spectrul IR al aductului cu piperidina arată o scădere în vibraţia de alungire N—H de la 3290 cm^{-1} în piperidina liberă la 3200 cm^{-1} în complex şi o schimbare radicală a formei benzii datorită vibraţiei de deformare în afara planului a legăturii H—N—C în regiunea 800—900 cm^{-1}. Aceste schimbări pot fi atribuite coordinării atomului de azot al piperidinei, ceea ce a fost de asemenea observat şi de alţi autori în compuşii care conţin piperidina coordinată [5, 6].

În aductul cu morfolina deplasarea pozitivă a maximului benzii vibraţiei de valenţă C—O—C la 1125 cm^{-2} faţă de cel din morfolina liberă 1095 cm^{-1}, exclude o coordinare posibilă prin atomul de oxigen [7, 8]. În schimb frecvenţa vibraţiei de valenţă a grupării NH în acest aduct se găseşte la 3212 cm^{-1} faţă de 3300 cm^{-1} în ligandul liber.

În aductul $NiL \cdot imid \cdot H_2O$, modificările frecvenţei inelului pot servi ca o probă spectrală cu care se măsoară tăria relativă a legăturii de interacţie metal-imidazol. Cu cît legătura metal-imidazol este mai puternică cu atît frecvenţele inelului sînt mai apropiate de cele observate pentru ionul imidazolium. După Carlson şi Brown [9] inelul imidazolic are tendinţa de a asculta de o redistribuţie extensivă a electronilor π formîndu-se ionul imidazolium prin protonarea azotului piridinic.



Așa cum se vede în tabelul 4, frecvențele de deformare în planul inelului și de vibrație a inelului în complexul imidazolic cresc față de ale ligandului liber, apropiindu-se de cele ale inelului imidazolium.

Tabelul 4

Cîteva frecvențe de vibrație luate comparativ pentru imidazol, ionul imidazolium și aductul respectiv

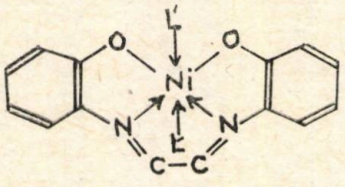
Imidazol	Imidazolium	Aduct	Atribuirea vibrației
840	869	850	Vibrație în planul ciclului
1071	1088	1080	Deformare CH în plan
1110	1108	1115	,, ,,
1323	1368	1330	Vibrații ale inelului
1509	1550	1540	,, ,,

Modificări substanțiale apar și în regiunea 3100—3600 cm^{-1} unde în cazul imidazolului liber apar șase maxime mai puțin pronunțate ale unei benzi largi. După unii autori aceste maxime s-ar datora unei autoasocieri a moleculelor imidazolului cu formarea unor agregate moleculare prin legături de hidrogen. Banda de la 3485 cm^{-2} ce apare în spectrul soluției foarte concentrate a fost atribuită grupării NH neasociate aparținînd nucleului imidazolic de la unul din capetele oligomerului liniar. Aductul nichelului cu imidazolul prezintă în regiunea 2800—3200 cm^{-1} patru benzi distincte, ceea ce denotă probabil o disociere a polimerului urmată de o coordinare.

În aductul cu aminopiridina apare un grup de patru benzi la 1030, 1065, 1100 și 1160 cm^{-1} caracteristice aminopiridinei coordinate prin gruparea NH (10). Banda datorită frecvenței vibrației de valență a grupării NH_2 libere se regăsește în aduct foarte puțin modificată în jur de 3430—3500 cm^{-1} sub forma unei benzi scindate.

În toți aducții apare o serie de modificări ale frecvențelor de vibrație corespunzătoare legăturilor C=O și C—C în regiunea 1600—1500 cm^{-1}.

Toate aceste deplasări în spectrele IR precum și benzile de absorbție din vizibil-uv ne permit să atribuim aducților nichel glioxal bis-o-aminofenolului cu aminele citate o structură octaedrică în care moleculele adiționate se află în pozițiile trans.



Descompunerea termică a aducților nichelului a fost studiată folosind tehnicile TGA și DTA. S-a constatat că la temperatura camerei aducții sînt stabili, pierderea în greutate începînd de la 60°C. Se diferențiază

trei trepte distincte, respectiv două, corespunzătoare eliminării apei (în compusul cu imidazol), eliminării bazei adiționate (60—260°C) și descompunerii compusului inițial între 260—500°C cînd se formează oxid de nichel.

BIBLIOGRAFIE

1. *E. Bayer*, Brit. 803, 199, 1958.
2. *E. Bayer*, Chem. Ber. 1, 2327, 1957.
3. *A. N. Sunder Ram, L. P. Prabhakalam*, Indian J. Chem. 15A(II), 980, 1977.
4. *B. Figgis, P. Reynolds, A. White, G. Williams, S. Wright*, J. Chem. Soc. D, 997, 1981.
5. *N. N. Greenwood, K. Wade*, J. Chem. Soc. 1130, 1960.
6. *E. R. Birnbaum*, J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 2628, 1969.
7. *I. S. Ahuja, A. Gorg*, J. Inorg. Nucl. Chem. 7, 937, 1971.
8. *G. Marcotrigiano, R. Battistazzi, G. C. Pellacani*, J. Inorg. Nucl. Chem. 36, 2243, 1973.
9. *R. Carlson, Th. Brown*, Inorg. Chem. 5(2), 277, 1966.
10. *N. G. Gill, R. H. Nuttall*, J. Inorg. Nucl. Chem., 18, 79, 1961.
11. *R. Sariego, J. A. Costamagna*, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 1528, 1971.

Adducts of a Series of Donor Molecules with Ni(II) Glyoxal bis-o-aminophenol

Several mixed ligands complexes of Ni(II) with the nitrogen donor ligands have been isolated and characterised.These complexes have the general formula $NiL \cdot L'_2$ (where L = glioxal bis-o-aminophenol, L′ = 4-amino-pyridine, pyperazine, pyperidine, morpholine) and $NiL \cdot L' \cdot H_2O$ (L′ = imidazole). These complexes have a trans-pseudooctahedral structure.

Thermoanalytical measurements indicate the complexes to be stable at room temperature. These decompose with loss of water at 60°C, the base and the glioxal bis-o-aminophenol in definite steps, finally forming NiO.

C.Z. : 678.674 :661.3

FOLOSIREA RĂȘINILOR SCHIMBĂTOARE DE IONI ÎN SCOPUL OBȚINERII UNOR SOLUȚII CU ACIDITATE CUNOSCUTĂ. APLICAȚII LA ANALIZA POTASIULUI

LUMINIȚA VLĂDESCU, STELA TONEANU*

În prezenta lucrare s-a urmărit posibilitatea folosirii rășinilor schimbătoare de ioni în scopul obținerii unor soluții de analizat cu aciditate cunoscută, cît mai redusă, în cadrul determinării cationilor din probe cărora li se aplică procedee de dezagregare acidă.

Metoda de lucru stabilită, care realizează în același timp și concentrarea cationilor prezenți în urme, a fost aplicată pentru determinarea conținutului de K^+ din soluții obținute prin acțiunea HCl conc. asupra unor probe de silice industrială.

Determinarea cantitativă a cationilor din produși naturali sau industriali care necesită o dezagregare acidă, ridică problema eliminării acidității sau cel puțin a reducerii acesteia la o valoare cunoscută, cît mai mică.

Într-adevăr, în cazul folosirii metodelor spectrometrice de emisie sau de absorbție în flacără, s-a constatat experimental că intensitatea radiației emise sau absorbite, variază sensibil cu aciditatea probei, precum și cu concentrația unor anioni conținuți de aceasta [1,2]. Atunci cînd nu este posibil să se controleze concentrația în ioni de hidroniu și în anioni din soluția de analizat obținută în urma unei dezagregări acide, nu se va putea prepara o probă etalon corespunzătoare.

De asemenea, metodele spectrometrice de determinare bazate pe absorbția moleculară în vizibil sau UV, în prezența unor reactivi de culoare, reclamă lucrul într-un domeniu limitat de pH, necesitînd în același timp adăugarea la soluția de analizat a unor substanțe care măresc mult tăria ionică, influențînd negativ precizia determinării.

În prezenta lucrare s-a studiat posibilitatea folosirii rășinilor schimbătoare de ioni, în scopul obținerii unor soluții de analizat cu aciditate cunoscută și cît mai redusă, în scopul determinării cationilor din probe cărora li se aplică procedee de dezagregare acidă.

Metoda de lucru stabilită, a fost aplicată pentru determinarea conținutului de potasiu din soluții obținute prin acțiunea HCl conc. asupra unor probe de silice de fabricație industrială.

---

* Șef lucrări dr. ; Asist. dr., catedra Chimie analitică

Partea experimentală

Materiale și aparate

— Rășina schimbătoare de cationi puternic acidă Vionit CS-3.
— Rășina schimbătoare de anioni puternic bazică Vionit AT-1.
— Soluție de KCl 10^{-2}M.
— Soluții de HCl 0,1 ; 2 ; 4 M și 37 %.
— Soluții de NaOH 50 % și 1 M.
— Spectrometru de emisie în flacără Carl Zeiss Jena.
— pH — metru MV — 84.

Experiențele de schimb ionic au fost efectuate în coloane de sticlă de 30 cm lungime, cu diametrul de 1 cm, prevăzute la partea superioară cu o pîlnie picătoare cu șlif, iar la partea inferioară cu un robinet. În coloane s-au introdus cîte 20 g de rășină schimbătoare de ioni activată și umflată în apă.

Rășinile schimbătoare de ioni au fost purificate și activate în forma ionică Cl^- și respectiv H^+, prin spălare cu HCl 4M și apoi cu apă distilată pînă la reacție negativă pentru ionii Cl^-. Trecerea rășinii schimbătoare de anioni în forma ionică HO^- și a rășinii schimbătoare de cationi în forma ionică Na^+, s-a realizat sub acțiunea unei soluții de NaOH 1 M, urmată de spălare prelungită cu apă distilată.

Determinarea cantitativă a potasiului a fost făcută prin spectrometrie de emisie în flacără.

Rezultate și discuții

Folosirea rășinilor schimbătoare de anioni

Prin trecerea unei soluții acide printr-o coloană umplută cu o cantitate corespunzătoare de rășină schimbătoare de anioni în forma ionică HO^- se poate realiza obținerea unei soluții efluent neutre, în urma reținerii în rășină a anionilor din soluție, cărora le va lua locul o cantitate echivalentă de anioni HO^- eliberați de rășină. Ionii HO^- vor reacționa imediat cu ionii de hidroniu formînd apă, conform reacției globale :

$$(HO^-)_R + (X^-)_S + (H_3O^+)_S \rightleftarrows (X^-)_R + 2H_2O$$

în care indicii R și S indică fazele rășină și soluție, iar cu X^- s-au notat anionii din soluție.

Pentru a stabili domeniul de aplicabilitate al metodei de schimb anionic, s-a determinat capacitatea de schimb a rășinii schimbătoare de anioni, prin titrarea potențiometrică cu HCl 0,1 M a 2 g de rășină în forma ionică HO^-.[3] Valoarea de 0,2 mE/g rășină uscată indică folosirea anionitului în forma HO^- numai pentru neutralizarea unor volume mici de soluții foarte acide sau pentru neutralizarea unor soluții cu aciditate inițială redusă.

Deoarece în cazul analizei gelurilor de silice industrială aducerea ionilor în soluție se face prin acțiunea HCl conc., [4] pentru micșorarea acidității soluției ar fi necesare coloane lungi sau baterii de coloane

cuplate în serie. Procedeul de schimb anionic nu este indicat în acest caz, deoarece ar avea drept urmare mărirea timpului de lucru şi diluarea suplimentară a probei care are un conţinut redus de potasiu.

Folosirea răşinilor schimbătoare de cationi

În urma trecerii a 50 cm^3 de soluţie de HCl 2 M printr-o coloană ce conţinea 20 g de cationit puternic acid în forma ionică Na^+ s-a obţinut o scădere substanţială a acidităţii soluţiei, primele fracţiuni de efluent fiind aproape neutre.

Pentru a se asigura eliminarea completă a acidităţii probei, trebuie să se coreleze volumul acesteia cu cantitatea de răşină folosită şi cu capacitatea de schimb a răşinii. S-a determinat experimental pentru răşina Vionit CS-3 o capacitate de schimb de 4 mE/g de răşină uscată, valoare ce concordă cu cea indicată de întreprinderea producătoare [5].

Problema care se pune în cazul folosirii cationiţilor este realizarea reţinerii integrale în răşină a cationilor care urmează să fie dozaţi, în condiţiile existenţei în soluţie a unei concentraţii mari de ioni de hidroniu.

Pentru stabilirea condiţiilor optime de lucru, s-a studiat influenţa formei ionice a răşinii şi a compoziţiei ionice a soluţiilor de probă şi eluent asupra reţinerii potasiului într-o răşină schimbătoare de cationi, din soluţii acide sau neutralizate cu NaOH.

În acest scop s-a lucrat iniţial cu cationitul în forma ionică Na^+. O probă ce conţinea 0,0019 g K^+ în HCl 2,15 M a fost neutralizată cu NaOH, volumul final ajungînd la 50 cm^3 şi api a fost trecută prin coloana cu cationit, după care aceasta s-a spălat cu apă distilată. Determinarea

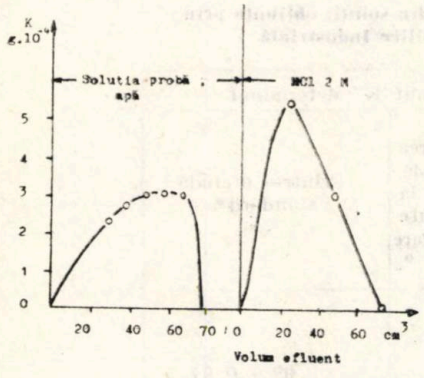


Fig. 1 — Reţinerea potasiului în cationit (Na^+) din soluţii acide, după neutralizare cu NaOH.

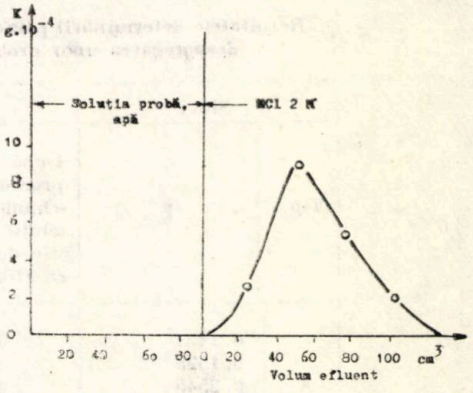


Fig. 2 — Reţinerea potasiului în ationit (H^+) din soluţii acide.

spectrometrică a potasiului din fracţiunile de efluent colectate a arătat că numai o parte din ionii K^+ s-a fixat în răşină, în aceste condiţii, în timp ce alta, destul de importantă, a trecut în efluent (fig. 1). Cantitatea de potasiu reţinută în răşină s-a determinat după eluare cu HCl 2 M.

În continuare, s-a trecut printr-o coloană cu răşină schimbătoare de cationi în forma ionică H^+, direct soluţia acidă ce conţinea ioni K^+ fără o neutralizare prealabilă. După cum se vede din fig. 2, în acest caz

potasiul s-a reținut integral în rășină. El poate fi eluat cu HCl de diferite concentrații (0,3 — 2 M), obținîndu-se o soluție cu atît mai concentrată în K^+ cu cît concentrația HCl în eluent este mai mare.

Prin trecerea soluției de analizat printr-o rășină schimbătoare de cationi în forma ionică H^+ se realizează concentrarea potasiului în rășină. După eluare, ionii de potasiu se regăsesc într-o soluție cu concentrație cunoscută de HCl, care va fi și concentrația în care se vor prepara soluțiile etalon.

Tabelul 1

Rezultatele determinării spectrometrice a potasiului din soluții acide

Cantitate K^+			[HCl]	
În proba de analizat mg	Determinat		inițial în probă M	după eluare M
	după aplicarea metodei de schimb ionic mg	fără aplicarea metodei de schimb ionic mg		
1,95	1,97	1,94	2	2
1,95	1,93	1,90	2,5	2
1,95	1,95	1,86	3	2
1,95	1,96	1,50	4	2
1,95	1,98	1,02	6	2

Tabelul 2

Rezultatele determinării potasiului din soluții obținute prin dezagregarea unor probe de silice industrială

Silice		Conținut K^+ determinat	
Tip	g	După aplicarea procedeului de schimb ionic la soluții obținute prin dezagregare cu HCl conc. %	Printr-o metodă standard* %
A	0,1437 0,1525 0,2545 0,5005	0,10 0,12 0,09 0,14	0,09 ± 0,04
B	0,1395 0,1420 0,2935 0,5113	0,11 0,12 0,15 0,13	0,12 ± 0,04

* Determinarea K^+ s-a făcut, pentru comparație, din soluții obținute prin acțiunea $HF+H_2SO_4$ asupra probelor de silice, folosindu-se curbe de etalonare trasate pentru fiecare soluție de analizat, după stabilirea acidității acesteia.

Acest ultim procedeu a fost verificat pe soluţii cu conţinut diferit de K^+ şi HCl. Rezultatele prezentate în tabelul 1 arată o bună concordanţă între cantităţile de K^+ luate în probă şi cele determinate după eluare. Indiferent de concentraţia iniţială în HCl a probelor, K^+ s-a regăsit final într-o soluţie de HCl 2 M, ceea ce a făcut posibilă folosirea aceleiaşi serii de soluţii etalon pentru toate determinările spectrometrice.

În final metoda a fost aplicată la determinarea conţinutului de potasiu din soluţii obţinute prin acţiunea HCl conc. asupra unor probe de geluri de silice fabricate industrial (tabelul 2).

Concluzii

Prin folosirea răşinilor schimbătoare de ioni în cadrul analizei produşilor care necesită o dezagregare acidă, se poate obţine în mod simplu şi reproductibil întreaga cantitate de ioni K^+ din probă într-o soluţie de HCl de concentraţie cunoscută. Aceasta permite prepararea unor soluţii etalon de compoziţie identică cu a celor de analizat şi folosirea unei singure curbe de etalonare la toate analizele de serie.

Metoda de schimb cationic a fost aplicată cu bune rezultate la determinarea potasiului din soluţii obţinute prin acţiunea HCl conc. asupra unor probe de silice de fabricaţie industrială.

BIBLIOGRAFIE

1. *M. Pinta*, „Spectrométrie d'absorbtion atomique", Paris, Masson et C^ie , 1971.
2. *G. E. Baiulescu, T. Născuliu*, „Metode fizice de analiză a urmelor" Ed. Tehnică, Bucureşti , 1974.
3. *B. Trémillon*, „Les séparations par les résines echangeuses d'ions", Gauthier-Villars, Paris, 1965.
4. *L. Vlădescu, V. Dumitrescu, N. Dumitrescu, A. Harles, S. Toneanu*, Rev. Chim. (Bucureşti), 00, 000 (1985).
5. *E. Banyai, L. Mazor, E. Kocsis*, „Tabele de calcul în chimia analitică", Ed. Tehnică, Bucureşti, 1961, p. 111.

Ion Exchange Resin Utilisation for Obtaining Solutions of Known Acidic Content. Applications in Potassium Analysis

Use of ion exchange resins for obtainig solutions of known acidic con entrations was established.

The method was applied for the K^+ content determination in solutions obtained by action of HCl 37 % on the SiO_2 industrial samples.

C.Z: 661.85

DETERMINAREA ARGINTULUI ÎN SISTEM TERNAR

NINA DUMITRESCU, V. DUMITRESCU*

S-a studiat spectrofometric reacția Ag^+ cu 1,10-fenantrolină și floxină în sistem ternar. S-a propus acest complex ca sistem indicator la determinarea anionului CN^-.

Pe baza acestui studiu argintul poate fi determinat spectrofotometric în intervalul de concentrație 0,043 — 1,29 $\mu gAg^+/cm^3$. Valoarea coeficientului molar de absorbție la lungimea de undă de 570 nm și pH = 7,6 este egală cu 47500 $l.mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.

Determinarea unor cantități mici de elemente a impus în practica analitică dezvoltarea unor procedee spectrofotometrice sensibile și selective.

În spectrofotometria de absorbție, selectivitatea reacțiilor poate fi mărită prin folosirea unor reacții sau reactivi cu o mare selectivitate, prin prezența unor agenți de complexare care maschează ionii care interferă în reacție sau prin utilizarea procedeelor extractiv-fotometrice. Mărirea sensibilității se poate realiza prin folosirea unor reactivi organici cu greutate moleculară mare, prin utilizarea unor reacții care permit extracția complexului format sau a unor reacții în care se formează complecși ternari.

În practica analitică sînt utilizați mai frecvent complecșii ternari formați prin coordinarea a doi sau mai mulți liganzi la unul din ionii centrali sau complecși formați prin asocierea unui complex saturat coordinativ cu un contraion [1].

Ionul argint are capacitatea să formeze complecși ternari, compuși de asociere, care sînt folosiți în determinarea spectrofotometrică a acestui element [2—5].

În acestă lucrare s-au studiat condițiile de formare ale sistemului Ag^+ — 1,10-fenantrolină-Floxină (sarea de sodiu a acidului tetrabrom diclor fluoresceina), în mediu apos și s-a propus acest complex ca sistem indicator pentru titrarea vizuală și spectrofotometrică a cianurii de potasiu.

I. Determinarea argintului prin metoda spectrofotometrică în sistem ternar Ag^+ -1,10,fenantrolină-floxină

Aparatura folosită

Determinările spectrofotometrice au fost efectuate la un spectrofotometru Specord UV VIS — Carl Zeiss — Jena și la un spectrofotometru Spekol — Carl Zeiss-Jena.

* Asist.; Șef lucrări dr., catedra Chimie analitică

Măsurătorile de pH s-au efectuat la un pH-metru MV — 84 — Clamann-Grahnert.

Reactivi utilizați

— Soluție de $AgNO_3$ cu titru cunoscut. Titrul s-a determinat prin titrare cu bromură de potasiu în prezență de Rodamină 6G.
— Soluție apoasă de Floxină de concentrații 10^{-3} — 10^{-4} M și 0,04 %.
— Soluție apoasă de 1,10-fenantrolină de concentrații 10^{-3} — 10^{-4}M și 0,2 %.
— Soluție apoasă de cianură de potasiu 10^{-1} — 10^{-6} M.
— Soluții tampon acid acetic — acetat de sodiu și fosfat biacid de potasiu — borax.

Studiul influenței pH-ului asupra formării complexului ternar

În baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat 2 cm³ de $AgNO_3$ 10^{-2}M, 5 cm³ soluție tampon de diferite pH-uri, 2 cm³ soluție 1,10-fenantrolină 10^{-3}M și 2 cm³ soluție floxină 10^{-3}M.

Citirile absorbțiilor optice s-au făcut la lungimea de undă de 570 nm avînd ca martori soluții preparate în mod analog dar fără ionul Ag^+.

În figura 1 este reprezentată influența pH-ului asupra absorbției complexului ternar. Din această figură se observă că absorbția optică are valoarea maximă la pH = 7,6.

În determinările ulterioare s-a folosit o soluție tampon fosfat biacid de potasiu — borax cu această valoare a pH-ului.

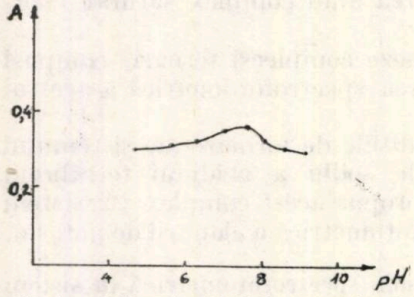


Fig. 1 — Influența pH-ului asupra absorbției optice a complexului Ag^+ — 1,10-fenantrolină-floxină

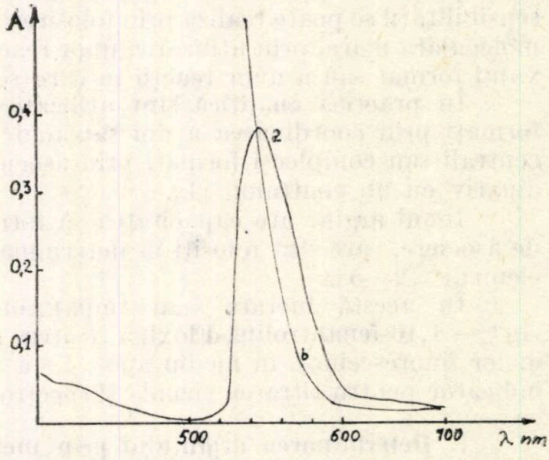


Fig. 2 — Variația absorbției optice cu lungimea de undă. Spectrul complexului ternar (curba a) și al martorului (curba b)

Studiul variației absorbției optice în funcție de lungimea de undă

Pentru obținerea spectrului complexului ternar Ag^+ — 1,10-fenantrolină — floxină s-au preparat următoarele soluții : într-un balon cotat de 25 cm³ s-au pipetat 2 cm³ soluție de $AgNO_3$ 10^{-4}M, 5 cm³ soluție

tampon fosfat biacid de potasiu-borax cu pH = 7,6, 2 cm³ soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 10^{-3}M și 2cm³ soluție floxină 10^{-3}M; într-un al doilea balon de 25 cm³ s-a preparat în mod analog o soluție martor care nu conține însă ionul Ag^+. Baloanele s-au adus la semn cu apă distilată. Spectrul probei martor s-a obținut față de apă distilată.

În figura 2 sînt reprezentate spectrele de absorbție ale complexului ternar Ag^+ — 1,10-fenantrolină — Floxină, față de o soluție martor de reactiv (1,10-fenantrolină + floxină) curba a și a reactivului față de apă distilată curba b. Din figură se observă că compusul ternar are maximul de absorbție la lungimea de undă de 560 nm. În determinările ulterioare s-a lucrat la lungimea de undă de 570 nm, pH = 7,6 și exces de reactiv. Complexul tenar format este stabil în timp.

Studiul variației absorbției optice în funcție de concentrația ionului Ag^+

Pentru verificarea legii Lambert-Beer determinările spectrofotometrice s-au efectuat la lungimea de undă de 570 nm și la pH = 7,6.

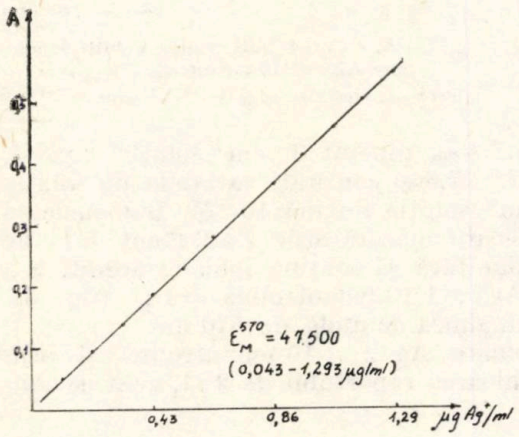


Fig. 3 — Variația absorbției optice funcție de concentrația Ag^+

Pentru trasarea curbei de etalonare (fig. 3), s-au folosit cantități variabile de $AgNO_3$ cu concentrația 10^{-4}M, 5 cm³ soluție tampon fosfat biacid de potasiu-borax, 2 cm³ soluție 1,10-fenantrolină 10^{-3}M și 2 cm³ soluție floxină 10^{-3}M. Baloanele de 25 cm³ se aduc la semn cu apă distilată. Valorile absorbțiilor optice se citesc față de o soluție martor preparată în mod analog dar fără să conțină ionul argint.

Din figura 3 se observă că absorbția optică este direct proporțională cu concentrația în intervalul 0,043 — 1,293 μg Ag^+/cm^3. Valoarea coeficientului molar de absorbție $\varepsilon_m^{570} = 47500\ l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. Metoda este foarte sensibilă și poate fi folosită la determinarea urmelor de argint. Metoda este una dintre cele mai sensibile, cunoscute, pentru determinarea argintului.

Studiul compoziției sistemului ternar format

Compoziția complexului Ag^+—1,10-fenantrolină — floxină a fost determinată cu ajutorul metodei seriilor izomolare a lui Job, menținînd constant și în exces unul dintre liganzi.

În baloane cotate de 25 cm³ s-au pipetat 2 cm³ soluție $AgNO_3$ 10^{-2}M, 2 cm³ soluție 1,10-fenantrolină 10^{-3}M, 5 cm³ soluție tampon pH = 7,6 și cantități variabile de floxină de concentrație 10^{-2}M. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Toate măsurătorile s-au făcut față de

soluții martor preparate în mod analog dar fără să conțină ioni de argint. S-a obținut raportul de combinare Ag^+ : floxină =2 :1 (fig. 4).

Pentru stabilirea raportului de combinare între Ag^+ și 1,10-fenantrolină s-a lucrat cu soluții izomolare de $Ag\ NO_3$ și 1,10-fenantrolină de concentrație 10^{-2}M și cu exces de floxină.

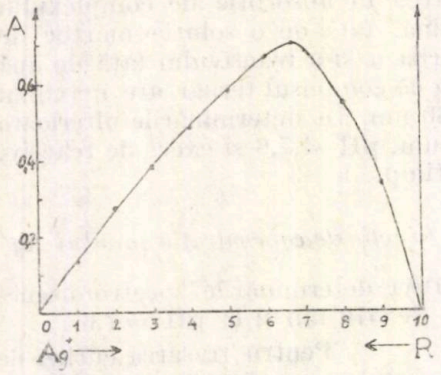


Fig. 4 — Curba Job pentru soluții izomolare Ag^+—floxină $C_{Ag+} = C_{floxina} = 10^{-4}$M; $C_{1,10-fenantrolină} = 10^{-3}$M;

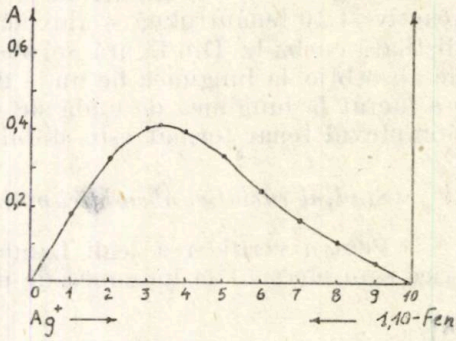


Fig. 5 — Curba Job pentru soluții izomolare Ag^+—1,10-fenantrolină $C_{Ag+} = C_{1,10-fenantrolină} = 10^{-4}$M; $C_{floxină} = 10^{-3}$M

În baloane cotate de 25 cm^3 s-au pipetat 2 cm^3 soluție $AgNO_3$ 10^{-2}M, 5 cm^3 soluție tampon pH = 7,6 și cantități variabile de soluție de 1,10-fenantrolină 10^{-4}M și 2 cm^3 soluție floxină 10^{-3}M. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Toate măsurătorile s-au făcut față de soluții martor preparate analog, dar fără să conțină ioni de argint. S-a obținut raportul de combinare Ag^+ : 1,10-fenantrolină = 1 :2 (fig. 5). Toate determinările s-au făcut la lungimea de undă de 570 nm.

Studiind raportul de combinare Ag^+ : 1,10-fenantrolină și prin metoda Joe-Johnes, s-a obținut valoarea raportului de 2 :4, ceea ce confirmă formula presupusă :

$$[Ag\text{-}(1,10\text{-fen.})]^+]_2R^{-2}$$

a unui compus de asociere. Compusul fiind neutru din punct de vedere electric ar trebui să se extragă într-un solvent organic, fapt care s-a confirmat. Ca extractant se poate folosi cloroformul.

Studiul interferenței diferiților ioni

În tabelul 1 se prezintă studiul interferențelor mai multor cationi și anioni.

În baloane cotate, de 25 cm^3 s-au pipetat 2 cm^3 soluție de $Ag\ NO_3$ 10^{-4}M, 5 cm^3 soluție tampon (pH = 7,6), 2 cm^3 soluție 1,10-fenantrolină de concentrație 10^{-3}M, 2 cm^3 soluție floxină 10^{-3}M, 1 cm^3 soluție EDTA 10^{-1}M, și cantități variabile din soluțiile ionilor studiați de concentrații 10^{-3}. Baloanele se aduc la semn cu apă distilată. Toate măsurătorile s-au făcut față de soluții martor preparate în mod analog, dar fără soluțiile care conțin ionul de argint și ionul studiat. Determinările s-au

făcut la aceeaşi lungime de undă (570 nm) şi acelaşi pH = 7,6. Se constată că argintul poate fi determinat în prezenţa a 12 cationi şi 11 anioni. Acest lucru dovedeşte că reacţia în sistem ternar este nu numai sensibilă dar şi selectivă.

Tabelul 1

Cationi	A_{570}	Anioni care nu interferă	Anioni care interferă
Ag^+	0,370	acetat	cianura
$Ag^+ + Ca^{2+}$	0,370	bromură	tiosulfat
$Ag^+ + Ba^{2+}$	0,370	carbonat	sulfură
$Ag^+ + Mg^{2+}$	0,365	clorură	
$Ag^+ + Cu^{2+}$	0,375	citrat	
$Ag^+ + Cd^{2+}$	0,372	fluorură	
$Ag^+ + Zn^{2+}$	0,372	azotat	
$Ag^+ + Mn^{2+}$	0,375	oxalat	
$Ag^+ + Ni^{2+}$	0,370	sulfat	
$Ag^+ + Pb^{2+}$	0,370	sulfit	
$Ag^+ + Hg^{2+}$	0,373	fosfat	
$Ag^+ + Al^{3+}$	0,370		
$Ag^+ + Fe^{3+}$	0,365		

Dintre anionii studiaţi interferă numai cianura, tiosulfatul şi sulfura. S-a folosit EDTA în exces de 1000 de ori faţă de argint, iar cationii studiaţi în exces de 50 de ori.

II. Titrarea vizuală a cianurii de potasiu

Sistemul 1,10-fenantrolină-floxină este propus ca indicator pentru titrarea vizuală şi spectrofotometrică a ionului CN^- cu $Ag\,NO_3$.

Pentru titrarea vizuală s-au luat 25 cm^3 KCN de diverse molarităţi şi s-au titrat cu azotat de argint în prezenţă de 1,10-fenantrolină şi floxină (1,10-fenantrolina soluţie 0,2%; floxina soluţie 0,04%) ca indicatori. S-au folosit volume de cîte 1 cm^3 din fiecare reactiv indicator şi 10 cm^3 soluţie tampon cu pH = 7,6. Punctul de echivalenţă s-a observat prin trecerea culorii de la roz la violet. Schimbarea de culoare este netă şi rapidă.

Tabelul 2

KCN; $Ag\,NO_3$ conc.	KCN cm^3	$Ag\,NO_3$ cm^3	Metoda Dénigès cm^3
10^{-2}M	25	12,50	12,50
10^{-3}M	25	12,45	—
10^{-4}M	25	12,50	—
10^{-5}M	25	12,45	—

Punctul de echivalenţă corespunde la raportul $Ag:CN^- = 1:2$. Titrul soluţiei de KCN a fost verificat prin metoda Dénigès [6]. Această metodă se poate aplica la soluţii de CN^- de concentraţie 10^{-2}M. În tabelul 2 este redată titrarea vizuală a soluţiilor de KCN (10^{-2} — 10^{-5}M).

III. Titrarea spectrofometrică a cianurii de potasiu

Se utilizează aceiaşi reactivi ca şi la titrarea vizuală, dar se foloseşte soluţia de $AgNO_3$ de concentraţie de 10 ori mai mare decît cea de CN^-.

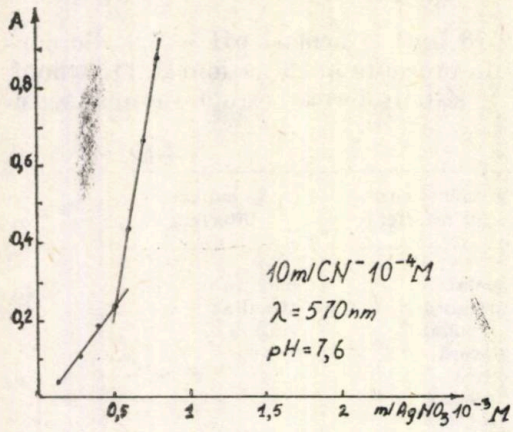


Fig. 6 — Titrarea spectrofotometrică a KCN cu $AgNO_3$

Titrările s-au făcut la un aparat Spekol-Carl Zeiss Jena prevăzut cu adaptor pentru titrare spectrofotometrică și cuvă de 30 cm^3. Citirile se fac la 570 nm. În cuva de titrare spectrofotometrică se adaugă 10 cm^3 KCN 10^{-4}M sau 10^{-5}M, 1 cm^3 1,10-fenantrolină soluție 0,2%, 10 cm^3 soluție tampon cu pH=7,6 și 1 cm^3 floxină 0,04%. Se titrează cu $AgNO_3$ sub agitare continuă. Punctul de echivalență se obține prin intersecția celor două curbe (fig. 6). Pentru a preîntîmpina interferențele se adaugă 1 cm^3 EDTA 10^{-1}M.

În determinări interferă anionii $S_2O_3^{2-}$ și SCN^- și nu interferă anionii PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, F^-, Cl^-, Br^- cînd sînt în cantități egale cu cianura.

Concluzii

Sistemul ternar studiat Ag^+ — 1,10-fenantrolină-floxină are o sensibilitate foarte bună, valoarea coeficientului molar de absorbție fiind 47000 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$. La lungimea de undă de 570 nm argintul poate fi determinat în domeniul de concentrație 0,043—1,29 $\mu g/cm^3$.

Folosind ca agent de mascare EDTA-ul, argintul poate fi determinat în prezența a 12 cationi și 11 anioni. În determinări interferă anionii SCN^-, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}.

Acest sistem ternar a fost folosit la verificarea prezenței argintului în reactivi de uz electronic.

Sistemul ternar Ag^+ — 1,10-fenantrolină-floxină este folosit ca sistem indicator la titrarea vizuală și spectrofotometrică a ionului CN^-. Ionul CN^- se poate determina în domeniul de concentrație 10^{-2} — 10^{-5}M, vizual, iar spectofotometric în domeniul de concentrație 10^{-2} — 10^{-5}M.

BIBLIOGRAFIE

1. *A. T. Pilipenko, M. M. Tananaiko*, Talanta, 71, 501 (1974).
2. *R. M. Dagnall, T. S. West*, Talanta, 11, 1533 (1964).
3. *K. P. Stoliorov, V. V. Friulina*, Zh. Anal. Khim., 24, 1494 (1969).
4. *K. Tomozo, K. Masahide*, Anal. Chim. Acta, 109, 107, (1979).
5. *M. M. Tananaiko, L. I. Gorenshtein*, Ukr. Khim. Zh., 47, 771, (1981).
6. *C. R. Dénigès*, Acad. Sci., Paris, 117, 1078 (1893).

The Determination of Silver in Ternary System

The reaction of silver ions with 1,10-phenanthroline and phloxine in ternary system has been spectrophotometrically studied. The ternary system was proposed as indicator system in the determination of cyanide ions.

On the basis of this study the silver ions can be determinated spectrophotometrically in concentration limits 0,043 — 1,29 $\mu g/cm^3$, the molar absorbtion coefficient being 47500 $l \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$ at pH = 7,6 and wavelength 570 nm.

C.Z. : 681.14.004.5

PRELUCRAREA AUTOMATĂ A DATELOR DIN CINETICA NEIZOTERMĂ CU AJUTORUL MINICALCULATORULUI PROGRAMABIL TI 66

I. PROGRAM PENTRU EVALUAREA PARAMETRILOR CINETICI CU AJUTORUL METODEI COATS-REDFERN

T. COSEAC, E. SEGAL*

Autorii prezintă un program de evaluare a parametrilor cinetici neizotermi (metoda Coast-Redfern pentru minicalculatorul programabil TI66.

În ultimii ani utilizarea minicalculatoarelor programabile pentru prelucrarea datelor experimentale din cinetica neizotermă a devenit un procedeu de uz curent [1,2]. În această lucrare prezentăm un program de calcul pentru minicalculatorul TI 66 ce poate servi la determinarea parametrilor cinetici în condiţii neizoterme prin metoda Coats-Redfern [3]. În aproximaţia Coats-Redfern,

$$\log \frac{F(\alpha)}{T^2} = \log \frac{AR}{aE} - \frac{E}{4{,}573\ T} \qquad (1)$$

unde :

α = gradul de conversie al reacţiei,
T = temperatura absolută,
$F(\alpha)$ — integrala de conversie,
a = $\mathrm{d}T/\mathrm{d}t$ = viteza de încălzire a probei,
R = constanta universală a gazului perfect,
A = factorul preexponenţial,
E = energia de activare a reacţiei.

Ecuaţia (1) este utilizabilă în cazurile particulare pentru care $\frac{2RT}{E} < 1$.

În modelul ordinului de reacţie funcţia integrală de conversie $F(\alpha)$ este de forma :

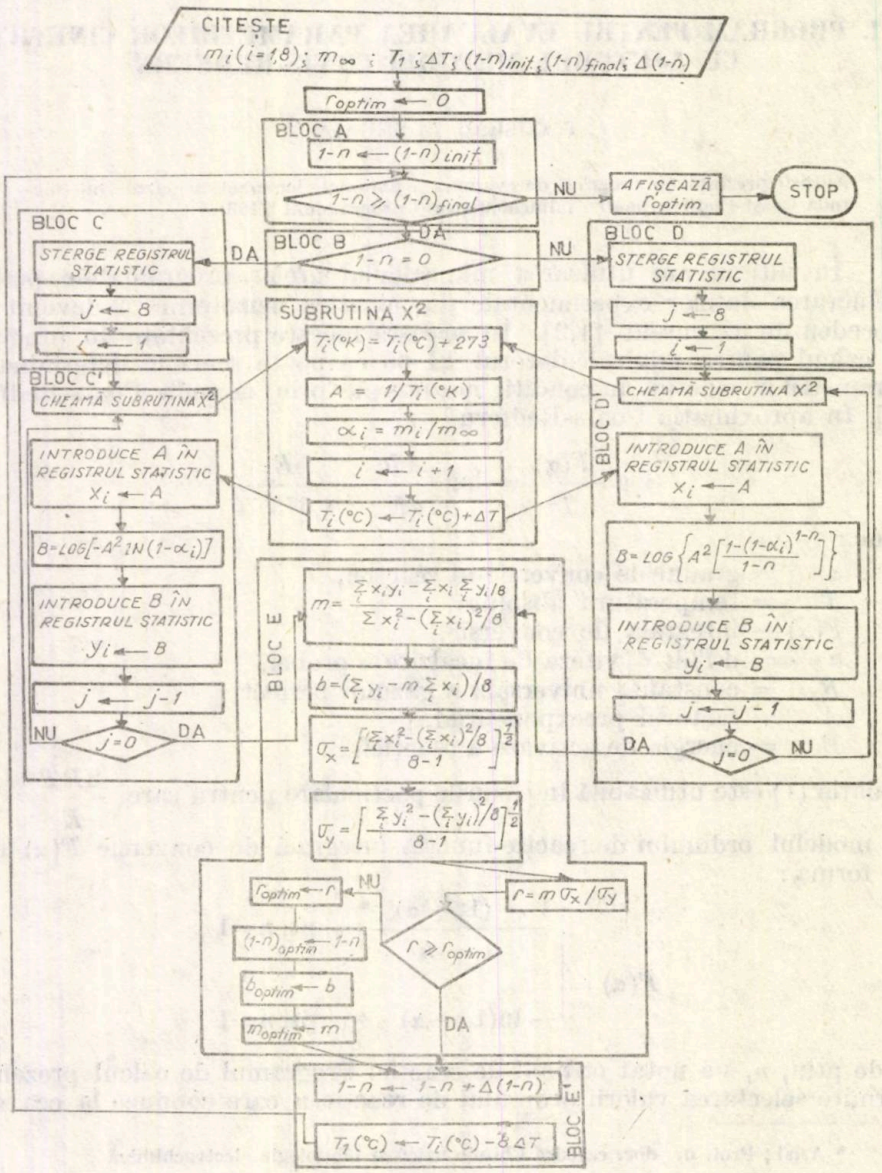
$$F(\alpha) = \begin{cases} \dfrac{1-(1-\alpha)^{1-n}}{1-n} & \text{pt. } n \neq 1 \\ -\ln(1-\alpha) & \text{pt. } n = 1 \end{cases}$$

unde prin, n, s-a notat ordinul de reacţie. Programul de calcul prezentat permite selectarea valorii ordinului de reacţie n care conduce la cea mai

* Asist ; Prof. dr. doc. catedra Chimie fizică şi tehnologie electrochimică

bună reprezentare liniară $\left[\log \frac{F(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}\right]$ precum și determinarea valorilor ordonatei în origine, și a pantei, m, a acestei reprezentări. Odată în posesia acestora, pe baza ecuației (1) se pot evalua cu ușurință factorul preexponențial A și energia de activare E. *Descrierea programului.* Schema logică și programul de calcul sînt următoarele :

SCHEMA LOGICĂ A PROGRAMULUI



Programul de calcul

Operații preliminare:

2^{nd} CP
2^{nd} Part 32
Learn

Instrucțiuni executabile

0	STO	47	RCL	98	RCL	150	2^{nd} Σ^+	202	19
1	10	48	21	99	20	151	2^{nd} Dsz	203	−
		49	$X \rightleftarrows t$	100	)	152	07	204	8
2	R/S	50	RCL	101	÷	153	2^{nd} C′	205	X
3	STO	51	20	102	RCL	154	GTO	206	RCL
		52	$2^{nd} X \geqslant t$	103	20	155	E	207	30
4	11	53	B	104	X	156	Lb1	208	)
5	R/S	54	RCL	105	RCL	157	E	209	STO
		55	09	106	24	158	OP	210	19
6	STO	56	R/S	107	X^2	159	12	211	GTO
7	12	57	Lb1	108	)	160	STO	212	A
		58	B	109	2^{nd} LOG	161	25	213	Lb1
8	R/S	59	2^{nd}CSR	110	2^{nd} Σ^+	162	$X \rightleftarrows t$	214	X^2
9	STO	60	0	111	2^{nd} Dsz	163	STO	215	(
		61	$X \rightleftarrows t$	112	07	164	26	216	RCL
10	13	62	RCL	113	2^{nd} D′	165	OP	217	19
11	R/S	63	20	114	GTO	166	13	218	+
12	STO	64	2^{nd} X = t	115	E	167	STO	219	2
13	14	65	C	116	Lbl	168	27	220	7
14	R/S	56	GTO	117	C	169	2^{nd} Pause	221	3
15	STO	67	D	118	2^{nd} CSR	170	2^{nd} CSR	222	)
16	15	68	Lbl	119	8	171	RCL	223	1/X
17	R/S	69	D	120	ST0	172	09	224	STO
18	STO	70	2^{nd} CSR	121	07	173	$x \rightleftarrows t$	225	24
19	16	71	8	122	1	174	RCL	226	(
20	R/S	72	STO	123	O	175	27	227	RCL 2^{nd}Ind
21	STO	73	07	124	STO	176	2^{nd} $x \geqslant t$	228	08
22	17	74	1	125	08	177	2^{nd} E′	229	÷
23	R/S	75	O	126	GTO	178	STO	230	RCL
24	STO	76	STO	127	2^{nd} C′	179	09	231	18
25	18	77	08	128	Lbl	180	RCL	232	)
26	R/S	78	GTO	129	2^{nd} C′	181	25	233	STO
27	STO	79	2^{nd} D′	130	SBR	182	STO	234	23
28	19	80	Lbl	131	X^2	183	28	235	RCL
29	R/S	81	2^{nd} D′	132	RCL	184	RCL	236	30
30	STO	82	SBR	133	24	185	26	237	SUM
31	30	83	X^2	134	$X \rightleftarrows t$	186	STO	238	19
32	R/S	84	RCL	135	(	187	29	239	1
33	STO	85	24	136	(	188	RCL	240	SUM
34	20	86	$X \rightleftarrows t$	137	1	189	20	241	08
35	R/S	87	(	138	−	190	STO	242	INV SBR
36	STO	88	(	139	RCL	191	31		
37	21	89	1	140	23	192	GTO		
38	R/S	90	−	141	)	193	2^{nd} E′		
39	STO	91	(	142	LnX	194	Lbl		
40	22	92	1	143	+/−	195	2^{nd} E′		
41	R/S	93	−	144	X	196	RCL		
42	O	94	RCL	145	RCL	197	22		
43	STO	95	23	146	24	198	SUM		
44	09	96	)	147	X^2	199	20		
45	Lbl	97	Y^x	148	)	200	(		
46	A			149	2^{nd} LOG	201	RCL		

Introducere date		*Extragere date*
2^{nd} CSR	ΔT	RCL 31 — se afișează $(1-n)_{otimp}$
2^{nd} CMS	R/S	
RST	$(1 - n)_{init}$	RCL 28 — se afișează b_{optim}
m_1	R/S	
R/S (i = 1,8)	$(1 - n)_{final}$	RCL 29 — se afișează m_{optim}
m_∞	R/S	
R/S	$(1 - n)$	RCL 09 se afișează r_{optim}
T_1	R/S	
R/S	A	

Observație. În timpul rulării programului calculatorul afișează succesiv valorile r calculate. În final este afișată valoarea r_{optim}.

Datele de intrare sînt :

m_i = scăderea de masă a probei la temperatura T_i
m_∞ = scăderea de masă a probei la sfîrșitul reacției
T_1 = temperatura corespunzătoare scăderii de masă m_1
$\Delta T = T_i - T_{i-1}$ = constantă
$(1 - n)_{init}$ = valoarea inițială a parametrului $1 - n$
$(1 - n)_{final}$ = valoarea finală a parametrului $1 - n$
$\Delta(1 - n)$ = diferența între două valori $1 - n$ încercate succesiv.

După cum rezultă din schema logică și programul prezentat reprezentarea liniară (1) este determinată prin intermediul a 8 valori $\alpha_i = m_i/m_\infty$, corespunzătoare la valori echidistante ale temperaturii. Folosirea a numai 8 valori m_i ce corespund la valori echidistante ale temperaturii este determinată de capacitatea de calcul limitată a calculatorului și partiționarea acesteia între numărul de memorii și numărul de instrucțiuni utilizate. Acest număr se situează însă spre limita superioară a numărului de puncte (m_i, T_i) ce pot fi citite cu acuratețe de pe o curbă TG. În plus, prin modificări minime în program, numărul valorilor de intrare m_i poate fi redus. $(1 - n)_{init}$ corespunde ordinului de reacție n minim încercat, iar $(1 - n)_{final}$ ordinului maxim. Deoarece la o creștere a ordinului de reacție n, $(1 - n)$ scade, $\Delta(1 - n)$ este negativ. Datele de ieșire sînt :

$(1 - n)_{optim}$ = valoarea $1 - n$ care conduce la cea mai bună reprezentare liniară de forma $\left[\log \frac{F(\alpha)}{T^2}, \frac{1}{T}\right]$

r_{optim} = coeficientul de corelație al acestei reprezentări
b_{optim} = ordonata la origine
m_{optim} = panta

Modul de introducere a datelor de intrare și extragere a rezultatelor este indicat odată cu instrucțiunile programului.

În încheiere menționăm că dacă cercetătorul dispune de alte minicalculatoare din familia TI(TI58C, TI 59) programul propus poate fi încă aplicat.

BIBLIOGRAFIE

1. *J. Šestak*, „Thermophysical properties of solids'' Academia, Praha, 1984, p. 366.
2. *J. E. House jr.*, Thermochim. Acta, *48*, 83 (1981)
3. *A. M. Coats, J. P. Redfern*, Nature, *201*, 68 (1964).

Automatic Processing Data for Nonisothermal Kinetics by Help of the Programmable Computer TI66
I. Program for Kinetic Parameters Evaluation Using Coats Redfern Method

The authors present the results obtained in woking up a program for nonisothermal kinetics (Coats-Redfern method) using a programable TI66 computer.

C.Z.: 66.023:66.083.3

MODEL MATEMATIC AL DEPRESURIZĂRII REACTOARELOR DE PRESIUNI MEDII

MIHAELA MIHAI, RALUCA ISOPESCU*

Lucrarea propune și dezvoltă un model matematic pentru depresurizarea reactoarelor în care unul dintre reactanți, aflat în exces este foarte volatil.

Modelul a fost testat pentru cazul unui reactor în care componentul volatil este o hidrocarbură, iar procesul se desfășoară la temperatură și presiune medii.

Rezultatele simulării realizate cu ajutorul modelului propus sînt în bună concordanță cu datele experimentale.

În cazul avariilor sau întreruperilor accidentale multe reactoare din industria chimică, care funcționează la presiuni medii se opresc și se depresurizează. În lucrare se studiază cazul în care unul dintre reactanți, de obicei cel cu presiune de vapori mai mare, este în exces și este folosit și ca agent termic; prin reglarea debitului care se vaporizează se controlează temperatura masei de reacție. Procesul depresurizării în acest caz este mai complex, iar modelul matematic propus ține cont de variația în timp a presiunii sistemului, a temperaturii și compoziției fazelor lichide și gazoase și furnizează valorile finale ale parametrilor de stare și tehnologici enumerați, valori necesare reluării procesului.

Modelul matematic propus este scris și testat pentru un reactor în care se desfășoară o reacție chimică exotermă, la temperatură și presiune medie, de tipul:

$$A + B \rightarrow P + R \qquad (1)$$

Reacția decurge în fază lichidă, iar reactantul cu presiune de vapori mare este în exces. Vasul de reacție nu este prevăzut cu manta de răcire, iar regimul termic se menține datorită vaporizării în timpul reacției a unui debit de reactant volatil. Pînă în momentul opririi, reactorul funcționează în regim staționar.

Întreruperea alimentării și implicit a evacuării produșilor este urmată de depresurizarea reactorului și evacuarea fazei gazoase (în figura 1) la canalul colector al platformei chimice.

Reactantul volatil se vaporizează în timpul depresurizării, ceea ce conduce pe de o parte la modificarea temperaturii și compoziției masei

* Asist.dr; Asist., catedra Inginerie chimică

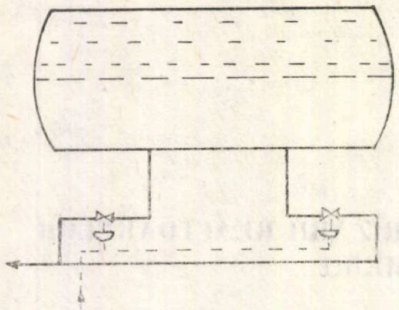


Fig. 1. — Schema instalației

de reacție, iar pe de altă parte, influențează modul de variație al presiunii din reactor.

Parametrii de stare și compoziția lichidului la începutul depresurizării au valorile corespunzătoare funcționării reactorului în regim staționar.

Ecuațiile modelului matematic propus descriu variația în timp a debitului de vapori evacuați, presiunii din reactor, compoziției masei de reacție și a temperaturii fazelor lichide și de vapori prin relații de bilanțuri materiale și energetice la care se adaugă relații de cinetică și echilibru interfazic.

Modelul matematic

1. Ecuațiile de bilanț de materiale

Se scriu pentru reacția (1) în care componentul A se consideră în exces. Se formulează ecuații de bilanț parțial pentru reactanții A și B în cadrul următoarelor ipoteze simplificatoare :

a — se neglijează debitul de reactant B și de produși P și R care se volatilizează, în comparație cu debitul de component A vaporizat. În consecință faza gazoasă se consideră formată numai din componentul A ;

b — reacția care continuă în timpul depresurizării, prin scăderea temperaturii sub o anumită limită, produce o variație redusă a debitului reactantului A în comparație cu modificarea produsă de vaporizare și deci aportul reacției chimice la bilanțul parțial pentru componentul A se neglijează ;

c — s-a adoptat modelul reactorului discontinuu cu amestecare perfectă.

1.1.1. *Ecuația de bilanț parțial pentru componentul A*

Vaporizarea componentului A se face după o lege de echilibru interfazic de forma :

$$y_A = K x_A \tag{2}$$

pentru care constanta de echilibru K se calculează cu relația de tip :

$$K = \gamma \frac{p_v}{p} \tag{3}$$

Conform ipotezei (a) $y_A = 1$ și prin înlocuire, ecuația (2) devine :

$$x_A = \frac{1}{\gamma} \frac{p}{p_v} \tag{4}$$

γ este coeficientul de activitate și se calculează cu relații de tip Margules; este funcția de parametrii de stare și compoziția lichidului.

Prin diferențierea ecuației (4) rezultă:

$$\frac{dx_A}{d\tau} = \frac{dp}{d\tau}\frac{1}{p_v\gamma} - \frac{p}{\gamma p_v^2}\frac{dp_v}{d\tau} \tag{5}$$

iar

$$\frac{dp_v}{d\tau_v} = \frac{dp_v}{dT_v}\frac{dT}{d\tau}$$

Ecuația (5) reprezintă variația în timp a compoziției fazei lichide exprimată prin concentrația componentului A.

1.2. *Ecuația de bilanț parțial pentru componentul B.*

Concentrația componentului B se modifică datorită reacției care se desfășoară în vas și care este descrisă de ecuația:

$$\frac{dx_B}{d\tau} = -v_R \tag{6}$$

Viteza de reacție v_R se determină din studii cinetice.

2. **Ecuațiile de bilanț termic**

Se formulează atît pentru faza lichidă cît și pentru faza gazoasă în următoarele ipoteze simplificatoare:

a — regimul termic este nestaționar în timpul procesului de depresurizare;

b — se folosește modelul amestecării perfecte;

c — depresurizarea se face după modelul destinderii adiabatice.

2.1. *Bilanțul termic pentru faza lichidă*

Este descris de următoarea ecuație de bilanț

$$V_l\rho_l T_l c + H_R v_R V_l d\tau = V_l\rho_l c\,(T_l + dT_l) + D_{ev}H_{ev}d\tau$$

iar prin rearanjare rezultă:

$$\frac{dT_l}{d\tau} = \frac{H_R v_R}{\rho_l c} - \frac{D_{ev}H_{ev}}{V_l\rho_l c} \tag{7}$$

Parametrii acestei ecuații H_R, v_R, ρ_l, c, D_{ev} și H_{ev} sînt variabili în timp datorită dependenței lor de temperatură, presiune și compoziție.

2.2. *Bilanțul termic pentru faza gazoasă*

Depresurizarea fazei gazoase s-a asimilat ca un model de destindere adiabatică descris de formula:

$$\frac{Tg}{Tg_1} = \left(\frac{p}{p_c}\right)^{\frac{k-1}{k}}$$

care prin diferențiere conduce la următoarea ecuație :

$$\frac{\mathrm{d}Tg}{\mathrm{d}\tau} = \frac{k-1}{k} p_c^{\frac{k}{k-1}} p^{-\frac{1}{k}} Tg_1 \frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} \tag{8}$$

Ecuațiile de bilanț de moment

Presiunea din reactor variază datorită evacuării fazei-gazoase și a vaporizării componentului volatil A.

Geometria vasului de reacție și a sistemului de evacuare prezentate în figura 1 prin raportul mare al volumelor lor permite neglijarea volumului de evacuare în comparație cu volumul ocupat de faza gazoasă din reactor.

3.1. *Ecuația curgerii prin sistemul de evacuare*

Evacuarea gazelor din reactor este descrisă de ecuația lui Bernoulli aplicată unui fluid compresibil :

$$\mathrm{d}(w^2) + \mathrm{d}\left(\frac{p}{\rho_g}\right) + \mathrm{d}F = 0 \tag{9}$$

Densitatea gazului se exprimă în funcție de volumul specific v_c, viteza w în funcție de debitul masic G ce se evacuează și prin înlocuire în ecuația (9) și integrare pe lungimea conductei cu condițiile limită : la $l = 0$; $p = p$ și la $l = l$; $p = p_c$, rezultă :

$$\left(\frac{4G}{\pi \mathrm{d}^2}\right)^2 \left(\ln \frac{p}{p_c} + \frac{\lambda}{2}\frac{l}{d} + \sum_{i=1}^{n} \xi_i\right) = \frac{p^2 - p_c^2}{2p_c v_c} \tag{10}$$

Ecuația care descrie destinderea din vas la presiunea din canalul colector este :

$$\frac{V_v}{v_c}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{p_c}{v_c}\frac{\mathrm{d}V_c}{\mathrm{d}\tau} \tag{11}$$

Se observă că $G = \frac{1}{v_c}\frac{\mathrm{d}V_c}{\mathrm{d}\tau}$ și prin rearanjare ecuația (11) devine :

$$G = \frac{V_v}{p_c v_c}\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} \tag{12}$$

Ecuația care descrie variația presiunii din reactor datorită debitului de vapori evacuat se obține din ecuațiile (10) și (12) :

$$\frac{\mathrm{d}p}{\mathrm{d}\tau} = \frac{\pi \mathrm{d}^2}{4}\frac{v_c p_c}{V_v}\left[\frac{p^2 - p_c^2}{2p_c v_c\left(\ln\frac{p}{p_c} - \frac{\lambda}{2}\frac{l}{\mathrm{d}} + \sum_{i=1}^{n}\xi_i\right)}\right]^{0,5} \tag{13}$$

3.2. *Ecuația care descrie variația presiunii din reactor datorită debitului de lichid vaporizat*

Vaporizarea componentului volatil conduce la variația volumului din vas ocupat de faza gazoasă și la adăugarea unui debit de vapori care modifică presiunea din vas și care este descrisă de ecuația :

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{RT}{V_v} \frac{dn}{d\tau} \tag{14}$$

obținută prin diferențierea ecuației care descrie legea gazelor ideale. $\frac{dn}{d\tau}$ reprezintă debitul molar de lichid vaporizat.

Ecuația (14) se rescrie sub forma

$$\frac{dp}{d\tau} = \frac{RT}{V_v} \cdot \frac{D_{ev}}{M_A} \tag{15}$$

Variația totală a presiunii din reactor în timpul depresurizării se obține presupunînd că fenomenele descrise la punctele 3.1 și 3.2 sînt aditive :

$$\frac{dp}{d\tau} = -\frac{\pi d^2}{4} \frac{v_c p_c}{V_v} \left[\frac{p^2 - p_c^2}{2 p_c v_c \left(\ln \frac{p}{p_c} + \frac{\lambda}{2} \frac{l}{d} + \sum_{i=1}^{n} \xi_i \right)} \right] + \frac{RT}{V_{vas}} \frac{D_{ev}}{M_A} \tag{16}$$

3.3. *Ecuația care descrie variația volumului de lichid din reactor*

Componentul volatil A este cauza variației volumului lichidului din vas, iar ecuația care o descrie este următoarea :

$$\frac{dV_l}{d\tau} = -\frac{1}{\rho_l} \frac{dG_{ev}}{d\tau} \tag{17}$$

Debitul G se corelează cu fracția molară a componentului ușor volatil din faza lichidă prin ecuația :

$$G_{ev} = -\frac{V_l \rho_l}{\bar{M}} M_A \frac{dx_A}{d\tau} \tag{18}$$

Sistemul format din ecuațiile diferențiale (5), (6), (7), (8), (16) (17) și (18) s-a rezolvat prin integrare cu metoda Runge-Kutta de ordinul IV, cu pas autoajustabil.

Rezultatele integrării

Integrarea sistemului de ecuații s-a făcut pentru o situație reală care s-a testat experimental.

Amestecul de reacție considerat este constituit din compuși organici dintre care componentul volatil este o hidrocarbură ușoară. Calculul proprietăților fizice și termodinamice s-a făcut în modul următor :

— presiunea de vapori s-a calculat cu o ecuație de tip Antoine ;

— coeficientul de activitate γ s-a calculat în funcție de temperatură și compoziție cu ecuația Margules;

— căldura specifică și densitatea fazei lichide s-au calculat funcție de variația compoziției acesteia cu relații empirice;

— celelalte proprietăți fizice s-au exprimat funcție de temperatura și compoziția celor două faze.

S-au simulat trei situații posibile care au folosit următoarele date de intrare:

— presiunea inițială în reactor . . . . . .34 at
— temperatura fazei lichide 90°C (exemplul 1)
110°C (exemplul 2)
120°C (exemplul 3)
— fracția molară a componentului volatil 0,6
— volumul lichidului în reactor 54 m^3
— volumul ocupat de vapori 46 m^3
— presiunea finală în reactor 1,5 at

Concluzii

Rezultatele obținute prin simularea depresurizării unui reactor pe baza modelului matematic propus, conduc la următoarele concluzii:

1. Presiunea, temperatura fazei lichide și debitul de component volatil scad în timp după legi prezentate în figurile 2, 3 și 4 care corespund măsurătorilor experimentale.

2. Răcirea masei de reacție este puternică datorită vaporizării intense din această perioadă. Scăderea temperaturii sub o anumită limită (7° în acest caz) oprește practic reacția chimică.

3. Timpul necesar depresurizării, de ordinul a 8—10 minute, este confirmat de testele experimentale; timpul este mai lung în cazul depresurizării la temperatură mai scăzută a fazei de reacție (exemplul 1)

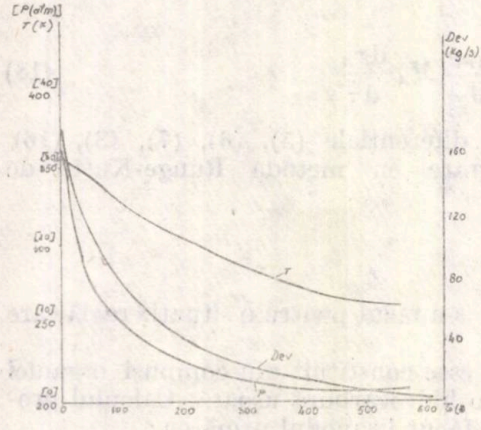


Fig. 2—Rezultatele simulării setului 1 de date

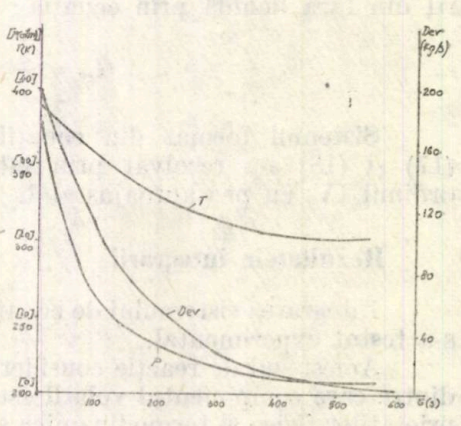


Fig. 3—Rezultatele simulării setului 2 de date

și scade cu creșterea temperaturii T (exemplul 2 și 3). Acest fapt se datorește aportului debitului de lichid vaporizat la variația presiunii; vaporizarea se face mai lent la temperaturi T mai scăzute, iar la temperaturi T mai ridicate vaporizarea este puternică în primele minute și scade apoi lent pînă ce presiunea atinge valoarea finală (figura 4).

Concordanța dintre rezultatele modelului teoretic și cele măsurate experimental confirmă corectitudinea modelului matematic propus, iar ipotezele simplificatoare folosite au permis obținerea unui model utilizabil.

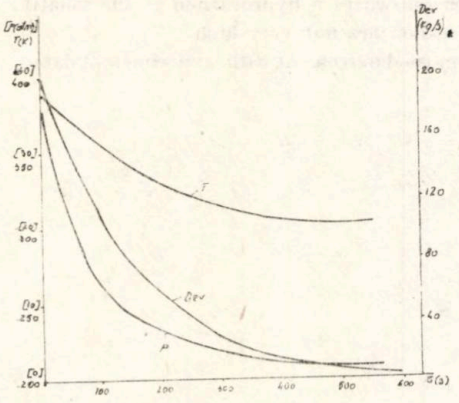


Fig. 4 — Rezultatele simulării setului 3 de date

Lista simbolurilor

c — căldura specifică medie a fazei lichide
d — diametrul conductei de evacuare
D_{ev} — debitul de lichid vaporizat
G_{ev} — cantitatea de lichid vaporizat
G — debit total de vapori evacuați
H_r — entalpia de reacție
H_{ev} — entalpia de evaporare
k — coeficientul destinderii adiabatice
K — constantă de echilibru
l — lungimea conductei de evacuare
$\overline{M}$ — masa moleculară medie
M_A — masa moleculară a reactantului A
p — presiune
p_c — presiunea în canalul colector
p_v — presiune de vapori
T — temperatură
V — volumul fazei lichide
V_v — volumul din reactor ocupat de vapori
V_c — volumul vaporilor din reactor în condițiile din canalul colector
v_R — viteza de reacție
x — fracție molară în faza lichidă
y — fracție molară în faza gazoasă

w — viteză
γ — coeficient de activitate
λ — coeficient de frecare
ξ — coeficient al rezistenţei hidraulice
ρ — densitate
τ — timp

Mathematical Model of a Reactor Depression

This paper presents and develops a mathematical model concerning the depression of a reactor when one of the reagents is very volatil and in excess.

The model was applied to a reactor where a hydrocarbon is the volatil component and the temperature and pression are not very high.

The results of the simulation are in good agreement with experimental data.

C.Z.: 66.095.26 :669.884

RING-OPENING POLYMERIZATION OF CYCLO-OLEFINS III. SYNTHESIS OF NEOPENTYL LITHIUM

HU BINGYONG, LI TIANYI, C. OPRESCU, MARGARETA TOMESCU,

GH. HUBCA, M. DIMONIE*

The mechanism on carbene chain process of ring-opening polymerization of cycloolefins can be illustrated by cycloolefins's polymerization with neopentyl-lithium as organo-metallic component. The synthesis of neopentyl-lithium was elaborated by an original way.

In research on the mechanism of ring-opening polymerization of cyclopentene it was designed that there might following reactions [1]:

$$WCl_x + (CH_3)_3CCH_2Li \rightarrow (CH_3)_3CCH_2WCl_{x-1} + LiCl \quad (1)$$

$$(CH_3)_3CCH_2WCl_n \rightarrow (CH_3)_3CCl + CH_2 : WCl_{n-1} \quad (2)$$

$$[(CH_3)_3CCH_2]_2WCl_m \rightarrow (CH_3)_4C + (CH_3)_3CCH_2 : WCl_m \quad (3)$$

If the catalyst system $WCl_6-(CH_3)_3CCl$ or $(CH_3)_4C$ could be detected from the polymerization system, it would be inferred that carbene complex of the transition metal would be involved in the process of reaction. First of all, it is necessary to synthesis neopentyllithium.

The following method was selected:

$$A.\ Ph_3P + Cl_2 \rightarrow Ph_3PCl_2 \quad (4)$$

$$B.\ (CH_3)_3CCH_2OH + Ph_3PCl_2 \rightarrow (CH_3)_3CCH_2Cl + Ph_3PO + HCl \quad (5)$$

$$C.\ 2Li + (CH_3)_3CCH_2Cl \rightarrow (CH_3)_3CCH_2Li + LiCl \quad (6)$$

There is not Ph_3P as reagent in our laboratory, thus it must be prepared at the beginning from the reaction of Grignard reagent and PCl_3 [2].

1. Preparation of Grignard reagent

A mixture of 600 ml dry thoroughly dry ether and 31.2 g finely chopped Mg wire in a 1.5 l flask was stirred under pure Ar. Then, I_2 could be added in small amount in order to initiate following reaction. 148.98 ml dry PhBr was added dropwise, the elocity of addition

* Ph. D. Eng.; Ph. D. Eng., China; Eng., Întrep. chimică Dudești; Lecturer Ph. D. Eng; Lecturer Ph. D. Eng.; Prof. Ph. D. Eng., Chair of Organic Chemistry

was controlled to maintain the solution could reflux smoothly. In general, after the beginning of the reaction the flask was cooled with ice-water bath to avoid side reactions. After adding PhBr, the stirring continued for 0.5 hr.

2. Synthesis of Ph_3P

A solution consisted of 22.92 ml PCl_3 adn 210 ml finally dry ether was added dropwise into the flask containing Grignard reagent prepared above. It should be noted to maintain the temperature of reaction below ambient temperature.

A diluted acid solution prepared from 66 ml concentrated HCl and 480 ml distilled water was added dropwise into the system; two phases of products, water phase and ether phase were obtained, by hydrolisis.

At first, the two phases were separated and the water phase was extracted two times with ether, then the extract layer was mixed with the ether phase, the water solution was discarded.

The ether phase was distilled to remove solvent under vacuum and a pale yellow Ph_3P was crystallized two times in ethanol to give a refined product. After drying, a white needles of Ph_3P with melt point 80.25°C was obtained.

3. Synthesis of Ph_3PCl_2

A direct chlorination method was used. It was reported that [3] the chlorination could be realized by passing dried Cl_2 into a solution of Ph_3P. Later, the method was improved by using of Cl_2 in CCl_4 instead of gaseous Cl_2[4—5]. Here the improved method is used.

Gaseous Cl_2 was bubbled slowly into a pure CCl_4 under cooling until no Cl_2 absorption was observed. It was noted that Cl_2 and CCl_4 must be dried seriously.

Then, concentration of the solution of Cl_2 in CCl_4 was measured by KI-$Na_2S_2O_3$, method.

The chlorination of Ph_3P are realized by following method:
The solution of Cl_2 in CCl_4 was added dropwise into the solution consisted of 145 g Ph_3P and 1400 ml dried CCl_4. The mole number of Cl_2 was equal to that of Ph_3P. The reaction temperature was maintained at 0—10°C. The all operations were under Ar to avoid interferences of moisture.

By distilling under Ar, unreacted Cl_2 and CCl_4 were removed, then the product was dried under high vacuum to remove trace of Cl_2 and CCl_4·400 ml of dimethyl formamide which was dried by solid NaOH was added into the product prepared above to give a red transparent solution.

4. Synthesis of neopentyl chloride

The method proposed by P. E. Eaton et al. [6] was used, based on equation (5).

20 g neopentyl alcohol was added into the solution prepared above. The reaction processed for 2 hrs. under Ar and the temperature was

remained to reflux slowly. Then, a crude separation was operated to get a product with boiling range 80—90°C.

The product was refined by rectification in the small rectifying tower used in the laboratory.

At first, above 1 ml of methanol was added to remove trace CCl_4 by forming azeotrope, then a fraction with boiling range 82—85°C was obtained. The fraction was separated further in the same rectifying tower under Ar to obtain a final product with boiling point 83—83.5°C. This is neopentyl chloride by identification of NMR.

5. Synthesis of neopentyl lithium

For the reaction (6), H. D. Zook et al. [7] proposed that the reaction processed in dry ether by rapidly stirring suspension of finely divided lithium and a solution of neopentyl chloride. This procedure is more simple, but the product is a solution of neopentyl lithium in ether. It is not suitable to introduce ether into the catalyst system for ring-opening polymerization of cycloolefins.

Recently, R. R. Schrock et al. reported [8] the method to prepare crystalline neopentyl lithium. They used finely chopped Li wire (1% Na) and hexane instead of divided lithium and ether as solvent. After reaction hexane was removed.

Here, the two methods were combined.

A reactor was designed as Fig. 1 in which (a) is fritted glass filter with a medium porosity.

Fig. 1 — Reactor for the synthesis of neopentyl lithium; a) glass filter.

3 g (excess) finely divided lithium (2% Na) was added into the reactor and was washed two times under Ar with refined hexane.

100 ml refined hexane, 8.5 ml neopentyl chloride prepared above were added into the reactor under Ar. Then, the reactor was cooled with liquid N_2, vacuumized and finally sinterred at (b).

The mixture was stirred and refluxed for 168 hrs. Then, LiCl, excess Li and other solid products were removed by filtration under vacuum to get a solution of neopentyl lithium in hexane.

The hexane was removed under vacuum and white crystalline compound was obtained. It can be sublimed at 150°C. Neopentyl lithium was identified by NMR.

REFERENCES

1. *B. A. Dolgoplosk*, International Symposium on Macromolecular Chemistry, IUPAC Tashkent, 1978.
2. *E. Müller et al.*, Methoden der Organischen Chemie Band XII/1, 34, (1963).
3. *D. G. Coe et al.*, J. Chem. Soc., 2281, (1954).
4. *A. Leopold et al.*, Chemische Berichte, *91*, 437, (1958).
5. *A. Leopold et al.*, Annalen der Chemie, *626*, 26, (1959).
6. *P. E. Eaton et al.*, J. Am. Chem. Soc., *86*, 964, (1964).
7. *H. D. Zook et al.*, J. Am. Chem. Soc., *81*, 1617, (1957).
8. *R. R. Schrock et al.*, J. Am. Chem. Soc., *100*, 3359, (1978).

Mecanismul polimerizării cu deschidere de ciclu al cicloolefinelor

Mecanismul polimerizării de deschidere de ciclu a cicloolefinelor prin intermediari carbenici poate fi ilustrat prin polimerizarea cicloolefinelor cu neopentil litiul drept componentă organo-metalică. Sinteza neopentil litiului a fost elaborată pe o cale originală.

BOOKS

M. Dimonie, C. Boghina C. Cincu, N. Marinescu, M. Marinescu, POLIACRILAMIDA/Polyacrylamide, Editura Tehnică, București, 1986, 300 p.

The book treats about synthesis, properties and polymerization of acrylamide, as well as properties and utilizations of polyacrylamide.
There are presented the main methods to produce and purify acrylamide, its physical and chemical properties, then the most important systems of acrylamide polymerization initiation in homogeneous media and kinetics of polymerization reaction.
The authors also describe acrylamide polymerization in heterogeneous media (converse emulsion and suspension), the main physical and chemical properties of polyacrylamide, insisting on the rheological behaviour of these solutions. The last chapter of the book includes the main utilizations of polyacrylamide and its derivatives.

R. Mihail, MODELE CINETICE DE POLIREACȚII / Kinetic Models of Polyreactions, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986, 475 p.

The book presents technologies of mathematical simulation of polymer manufacturing outfits. Polymer quality is the main problem to assure performance under exploitation circonstances determined by potential values of specific characteristics and structural-, chemical-, and physical homogeneity which maintains stability of these parameters.
The author treats about macromolecular kinetic modelling principle for all kinds of reactions together with mathematical models for these particular cases, so that everybody can employ or adapt these technologies to similar circonstances. Information obtained by modelling can be used to estimate certain properties and homogeneity of products, with positive consequences on quality.

E. Segal, N. Doca, C. Iditoiu, D. Fătu, CATALIZĂ ȘI CATALIZATORI / Catalysis and Catalysts, Editura Facla, Timișoara, 1986, 215 p.

Contents :

1. Physical and chemical absorption in heterogeneous catalysis (Physical absorption ; Absorption isotherm ; Absorption heat ; Estimation of chemical absorption heat ; Adsorption and desorption kinetics.)
2. Theory of heterogeneous catalysis. (Theory of intermediate compounds ; Taylor's theory ; Electronic theory of catalysis).
3. Kinetics of heterogeneous catalytical reactions (Kinetics of catalytical reactions in an ideal absorbed stratum ; Real and apparent activation reactions ; Kinetical aspects of selectivity ; Compensation effect in heterogeneous catalysis).
4. Chemoabsorbant mechanisms and reactions in heterogeneous catalysis (Chemoabsorption on metals and oxides ; Analysis of reaction mechanism).
5. Homogeneous catalysis.

Fl. Urseanu, D. Gageonea, M. Iliescu, P. Panculescu, COLORANȚI ORGANICI DE SINTEZĂ / Synthetic Organic Dyes, Editura Tehnică, București, 1986, 389 p.

The work comprises theoretical and practical data about technological processes of synthetic organic dyes industry.
There are presented the relationship between chemical structure and colour of organic compounds utilization fields of synthetic organic dyes, classification and structure of textile fibres, classi-

fication of organic dyes and their application on textiles, estimation of dyes endurance to light, washing, ironing, erosion.
The authors describe the main classes of synthetic organic dyes, as well as the technologies of their manufacturing, reactive mechanisms and outfits, for products synthesis and finishing, together with their appropriate exploitation.

L. Filipescu, R. I., Filip, TEHNOLOGIA PRODUSELOR SODICE ŞI CLOROSODICE. DERIVAŢI SODICI ŞI CLOROSODICI. VOL. 2 / Engineering of Soda and Chlorosoda. Soda and Chlorosoda Compounds, vol. 2, Editura Tehnică, Bucureşti, 1986, 277 p.

The second volume of the book contains the description of non-ammoniacal methods to produce soda ash, as well as technologies for obtaining sodium hydrate and soda and chlorosoda compounds. Data on thermodynamics and kinetics of chemical processes are necessary to explain flow sheets and establish technological plant conditions. There are suggested a few directions of development for each branch and several ways of improving and developping quality and variety of soda and chlorosoda.

I. Murgulescu, O. Radovici, INTRODUCERE ÎN CHIMIA FIZICĂ, vol. IV. ELECTROCHIMIA / Introduction into Physical Chemistry, vol. IV. Electrochemistry, Editura Academiei R.S.R, Bucureşti, 1986, 416 p.

This last work of the collection Introduction into Physical Chemistry reviews the principal developments in electrochemistry is divided into three main parts. The first part discusses the fundamental principles of electrochemical thermodynamics including thermodynamics of electrolyte solutions-ionic dissociation, solution and solvation-galvanic cell, electrode potentials and membrane potentials, with emphasis on some practical applications a electrochemical sources of energy and ion selective membrane electrodes. The last problem discussed in this part is structure and properties of the electrical double layer. Part 2 provides a systematic survey of electrochemical kinetics with special emphasis on transport phenomena in electrolytes (viscosity, diffusion and electrical conductivity in electrolyte solution, fused salts and solid electrolytes) and electrode kinetics including different kinds of overvoltages, kinetic parameters of electrochemical reactions, adsorption and electrode kinetics and electrocatalysis.
The last part of the book deals with some special practical electrochemical processes, such as : gas evolution reaction (hydrogen, oxygen and halogens) ; electrodeposition and electrodissolution of metals ; electrochemical corrosion and passivity of metals ; electroorganic synthesis.

Al. T. Balaban, I. Gălăţeanu, Gh. Georgescu, L. Simionescu, LABELLED COMPOUNDS AND RADIOPHARMACEUTICALS APPLIED IN NUCLEAR MEDICINE, Editura Academiei R.S.R. Bucureşti, John Wiley & Sons, Bucureşti, 1986, 742 p.

The first part of this book is an introduction to radioactivity, compounds labelled with stabel and radioactive isotopes, radiopharmaceuticals (RP), radiation protection, detection and assay. All problems are examined briefly, starting from basic principles and definitions, passing then to chemical and radiochemical aspects involved in the production and dispensing of isotopes and labelled compounds, and ending with quality control. Special attention is paid to highlighting the features which tend to favour a certain isotrope for a given purpose. The production and medical uses of stable isotopes are reviewed in a separate chapter.
The second part deals with the ,,in vivo'' medical explorations by means of RP's. The concept of ,,diagnostic pharmacology'' is developed and applied consistently by analogy with classical pharmacology from the viewpoint of medical therapy, with the aim to bridge the present gap between radiopharmacy and nuclear medicine. By treating the problems of RP's on the basis of an integrated diagnostic radiopharmacological approach, the authors had permanently in sight the final applications in human medicine ; hence the emphasis laid on pharmacovigilance and on the attempt to synthesize (based on significant elements) the criteria for prescribing RP's. The third part discusses theoretical and practical aspects of ,,in vitro'' radioimmunological assays (RIA), an increasingly prominent area for the use of radioisotopes in medical

explorations. Although RIA appeared initially in clinical endocrinology, this area of RIA has now expanded beyond the limits of human medicine, and is applied at present to veterinary medicine, zootechny, animal and vegetal biology, organic chemistry, radiochemistry, anthropology and demography. Increasingly, computerization contributes to this development.
In the fourth part, the general aspects presented in the third part are exemplified by applications of RIA to human medicine, with special reference to complex hormonal systems.

Maria Brezeanu, Luminița Patron, M. Andruh, COOBINAȚII COMPLEXE POLINUCLEARE ȘI APLICAȚIILE LOR / Polynuclear Coordination Compounds and Their Applications, Editura Academiei R.S.R., București, 1986, 223 p.

This book deals with the most important features of the chemistry and structure of polynuclear coordination compounds.

The first chapter presents some general properties of the polynuclear coordination compounds, with special emphasis on stereochemistry, vibrational and electronic spectra and on magnetic properties. The treatment is an attempt to establish a relationship between the structural data and the electronic properties, taking into account all the weak and strong interactions between the metal ions. Chapter 2 is concerned with the theoretical treatment of the chemical bonding in this type of complexes, emphasizing the applications of the Angular Overlap Model and the metal-metal bonding. The third chapter shows the main types of polynuclear coordination compounds, including some of their properties and applications. The last chapter deals with two important domains of applications of these complexes: as precursors in the synthesis of mixed oxides and to several catalytic processes.

A rich bibliography accompanies each chapter, totalizing over 650 literature references,

TEZE DE DOCTORAT SUSȚINUTE ÎN 1986—1987

Aurel Pisoschi — Concentrarea și separarea elementelor prin extracție cromatografică (27. V. 1986) Conducător științific prof. dr. docent George Baiulescu

Oana Mariana Leonte — Contribuții la chimia compușilor aromatici heterociclici (4. VI. 1986) Conducător științific conf. dr. ing. Radu Vîlceanu

Maria Pleniceanu — Electrozi ion-selectivi pentru determinarea potențiometrică a ionilor de cupru și nichel. Aplicații analitice. (7.VI.1986) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Elena Daragiu — Cercetări privind acțiunea radiațiilor ionizante asupra substanțelor și produselor farmaceutice în vederea sterilizării (11.VI.1986) Conducător științific acad. prof. Ilie Murgulescu

Anton Ciucu — Senzori electrochimici bazați pe reacții enzimatice necesari controlului în procese biochimice industriale. (20.VI.1986). Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Gheorghe Alexandru Mateescu — Electrochimia plumbului în soluții concentrate de acid sulfuric (26.VI.1986) Conducător științific prof. dr. docent Solomon Sternberg

Alexandru Ștefan — Modelarea matematică a proceselor reologice de prelucrare a polimerilor. (27.VI.1986) Conducător științific acad. prof. Emilian Bratu.

Nicolae Lupu — Modelarea proceselor de ardere a combustibililor gazoși. (27 VI.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Ilie Florin Bejan — Influența diverșilor factori asupra rezistenței la coroziune a cusăturilor sudate în cazul oțelurilor inoxidabile austenitice. (7.VII.1986) Conducător științific prof. dr. docent Octavian Radovici

Gheorghe Semenescu — Senzori electrochimici necesari în metodele de analiză și control. (8.VII. 1986) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Octavian George Negru — Proprietăți de transfer ale stratului fix. (10.VII.1986) Conducător științific acad. prof. Emilian Bratu

Nadia Nicolau — Nitro și amino-eteri aromatici. (10.VII.1986) Conducător științific prof. dr. Mircea Iovu.

Jafar Towfighi Darian — Controlul optimal al reactoarelor de piroliză (31.VII.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Vasilios Hristakis — Stocarea termică a energiei solare (19.IX.1986) Conducător științific prof. dr. ing. Gheorghița Jinescu

Vasile Pârvulescu — Relații de interdependență între proprietățile fizico-structurale și catalitice ale catalizatorilor bi și multimetalici, în reacții de hidrogenare selectivă (19.XI. 1986) Conducător științific prof. dr. docent Ion V. Nicolescu

Adriana Conțescu — Combinații complexe polinucleare ale cuprului (15.XII.1986) Conducător științific prof. dr. docent Maria Brezeanu

Angela Elena Comșa Ionescu — Studiul echilibrelor de faze la sisteme multicomponente de neelectroliți (20.XII.1986) Conducător științific prof. dr. docent Rodica Vîlcu

Paula Postelnicescu — Controlul distribuției maselor moleculare în reactoare de polimerizare (9.I.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Octavian Floarea

Elena Diacu — Metode electrochimice pentru analiza compușilor tiolici (21.I.1987) Conducător științific prof. dr. docent Constantin Luca

Maria Gheorghe — Identificarea parametrilor modulelor proceselor chimice (28.II.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Gheorghița Jinescu

Konstantinos Tasopoulos — Sinteza unor inhibitori de coroziune cu proprietăți multiple pe bază de compuși cu azot (4.III.1987) Conducător științific prof. dr. ing. Victor Părăușanu

Gheorghe Soare — Mecanismul și intensificarea transferului termic la fierbere (14.III.1987) Conducător științific acad. prof. Emilian Bratu

I. P. Informația c. 1235

40. 480

INFORMÁCIÓS KÖNYVTÁR

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTEHNICA, ENERGETICA, AUTOMATICA-CALCULATOARE, ELECTRONICA, MECANICA, CONSTRUCŢII DE MAŞINI TRANSPORTURI-AERONAVE, CHIMIE, METALURGIE

apare în continuarea vechilor periodice ştiinţifice : „Bulletin de Mathématiques et de Physiques pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" şi „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organizat pe baze noi, el reflectă în primul rînd activitatea ştiinţifică a corpului didactic din institut. În limita spaţiului disponibil, se pot publica şi lucrări ştiinţifice ale colaboratorilor din afara institutului.

Corespondenţa privind articolele, schimburile de publicaţii şi abonamentele se fac pe adresa institutului.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ЭЛЕКТРОТЕХНИКА, ЭНЕРГЕТИКА, АВТОМАТИКА-СЧЕТНО-ВЫЧИСЛИТЕЛЬНЫЕ МАШИНЫ, ЭЛЕКТРОНИКА, МЕХАНИКА, МАШИНОСТРОЕНИЕ, ТРАНСПОРТ—САМОЛЕТОСТРОЕНИЕ ХИМИЯ, МЕТАЛУРГИЯ

продолжает прежних научных периодических журналов „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" и „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Составленный на новых основах он отражает в первую очередь научную деятельность преподавательского состава Бухарестского политехнического института. В пределах возможностей будут опубликоваться и научно-исследовательские работы специалистов извне.

Переписка, обмен периодическими изданиями и подписка производятся по адресу института.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNICS, ENERGETICS, AUTOMATIC CONTROL-COMPUTERS, ELECTRONICS, MECHANICS, MACHINE BUILDING, TRANSPORT-AERONAUTICS, CHEMISTRY, METALLURGY

The Bulletin continues the old scientific periodicals : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" and „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organized on a new basis, it primarily reflects the scientific activity of the academic staff from Institute. Researchers from outside the institute can also publish their papers within the available space.

The correspondance regarding the articles, change of publications and subscriptions are sent to the following address.

BULETINUL INSTITUTULUI POLITEHNIC BUCUREŞTI
ELECTROTECHNIQUE, ENERGETIQUE, AUTOMATIQUE-ORDINATEURS, ELECTRONIQUE, MECANIQUE, CONSTRUCTIONS MECANIQUES, TRANSPORTS-AERONAUTIQUE, CHIMIE, METALLURGIE

continues les anciens périodiques scientifiques : „Bulletin de Mathématiques et de Physique pures et appliquées", „Buletinul Politehnicei din Bucureşti" et „Buletinul Institutului politehnic „Gheorghe Gheorghiu-Dej" Bucureşti".

Organisé sur de nouveaux principes il reflète tout d'abord l'activité scientifique du corps enseignant de l'Institut. Dans la limite de l'espace disponible on peut y publier aussi les travaux scientifiques des collaborateurs de l'extérieur.

L'adresse pour la correspondance concernant les articles, les échanges de publications et les abonnements est :

INSTITUTUL POLITEHNIC BUCUREŞTI
ROMÂNIA

Splaiul Independenţei nr. 313
Căsuţa Poştală nr. 2356

Lei 35